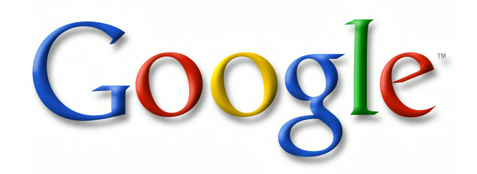
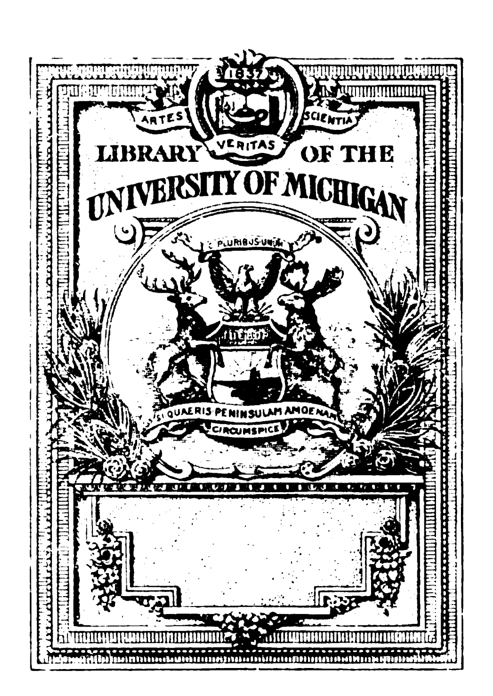






1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



REPERTORIUM

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

FÜR

HANDEL, GEWERBE UND ÖFFENTLICHE GESUNDHEITSPFLEGE.

WOCHENBLATT FÜR DIE GESAMTE ANGEWANDTE CHEMIE.

ORGAN DES VEREINS ANALYTISCHER CHEMIKER.

VII. JAHRGANG.

HAMBURG UND LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1887.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 1. VII. Jahrgang. 7. Januar 1887.

Vereinsnachrichten.

Zur Aufnahme in den Verein analytischer Chemiker haben sich gemeldet:

Herr ASCHOFF, Apotheker, Herford.
„ BEISSENHIRTZ, „ Lage (Lippe).
„ BAUMANN, „ Versmold.

Original-Abhandlungen.

Ist Safran ein Gewürz?

Mitteilungen aus dem Laboratorium der kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genuſsmittel in Würzburg. Nr. 13.

Das kgl. Landgericht Würzburg verneinte am 2. Dezember 1886 obige Frage und erklärte Safran lediglich als Färbemittel. Die als Sachverständigen vernommenen Drogisten gaben übereinstimmend in diesem Sinne ihre Gutachten ab, erklärten, „feinst gem. Safran“ auf den Etiketten heiſse „feinst gemischter Safran“ und zeigten sogar einige Preisverzeichnisse vor aus jüngster Zeit, in welchen Safran nicht unter den Gewürzen, sondern alphabetisch unter den Drogen aufgeführt wird; sie betonten auch, daſs früher in Nürnberg eine eigne „Safran- und Gewürzschau“[1] bestanden habe, daſs also schon von

[1] Die „Safranschau“ dauerte von 1441—1656; von da an wurde sie mit der neu organisierten „Gewürzschau“ vereinigt. ROTH, *Geschichte d. Nürnberger Handels*. 1802. 4. 221 ff. Dort findet sich auch (Seite 223) die beherzigenswerte Mitteilung: „Im Jahre 1444 wurde JOBST FINDEKER wegen verfälschten Saffrans mit dem Saffran verbrannnt. Im Jahre 1456 sind HANS KÖLBELE, Burger und Krämer zu Nürnberg, und LIENHART FREY von Thalmessingen, der bei dem KÖLBELE zur Herberge gewesen, wegen Fälscherey des Saffrans und anderer Gewürze, mit samt ihrer gefälschten Waare, am Freitag nach Misericordias domini lebendig verbrannt, und ELSS PFRAGNERIN von Regensburg, die ihnen dazu geholfen, lebendig vergraben worden am Montag nach Bonifacii“ u. s. w.

alters her Safran von den Gewürzen getrennt wurde. Medizinischerseits wurde hervorgehoben, dafs Safran nach NOTHNAGEL und ROSSBACH[1] nicht mehr als Arzneimittel zu betrachten sei.

In der Litteratur über Nahrungsmittel[2] figuriert Safran überall unter den Gewürzen; ebenso wird seine Verwendung als Gewürz in erster Linie hervorgehoben von GINTL[3], WITTSTEIN[4], WIESNER[5], sowie in allen populären Werken.[6] Auch pharmazeutische Werke erklären ihn „gegenwärtig wichtiger als Gewürz für die Küche, wie für die Medicin“ [7]; in SCHLICKUMS *Kommentar z. 2. Auflage d. Pharm. Germ.* 1883. S. 134 heifst es: „Gebrauch: als Gewürz.“

Aus der Litteratur, die FLÜCKIGER[8] sehr umfassend zusammengestellt, geht hervor, dafs Safran, einst der „König der Pflanzen“, einen „Gegenstand des Verkehrs und Genusses von gröfster Bedeutung“ bildete; Pfeffer und Safran waren „die zwei wichtigsten Gegenstände“ des Gewürzhandels. „Kaum bedarf es der Erwähnung, wie wenig die heutige Geschmacksrichtung und Wissenschaft[9] damit im Einklange steht, obwohl die Küche einzelner Gegenden immer noch mit Vorliebe an dem Safran festhält.“ Allein das kleine Berner Oberland konsumiert jährlich für 12—30000 Franken Safran.[10]

Aus der bessern Küche ist der Safran heutzutage gröfstenteils (in Österreich, Italien und der Schweiz nicht gänzlich, z. B. zum Risotto) verdrängt, und auch auf dem Lande wird er in Gasthäusern kaum mehr verwendet, wohl aber in Privathaushaltungen Süddeutschlands, wie mir aus allen sieben diesseitigen bayerischen Regierungsbezirken bestätigt wurde. Dafs dies nicht in der Absicht geschieht, um über verwendete Eier durch die Farbe hinwegzutäuschen, geht daraus hervor, dafs Safran in der Regensburger Gegend bei reichen Bauernhochzeiten eine Rolle spielt; in der Oberpfalz wird nicht gepulverter, sondern ganzer Safran in der Küche verwendet. Die Landleute, also die Käufer des Safrans, betrachten ihn als Gewürz und kaufen ihn in der Apotheke, weil er dort weniger gefälscht ist.

In Preisverzeichnissen für Farbwaren ist Safran vorerst meines Wissens noch nicht aufgeführt. Gefälscht wurde er schon in den Zeiten des DIOSCORIDES und PLINIUS.

Den „Verirrungen chemischer Sachverständiger“ gegenüber ist der Safran nach HAGER[11] „genau genommen kein Genufsmittel und kein Gewürz, wurde aber von je an als ein Farbstoff für Speisen und Backwerk gebraucht, von welchem der gemeine Mann glaubt, dafs

---

[1] *Arzneimittellehre.* 1880. S. 494; ebendort wird Saffran als „Gewürz“ aufgeführt.

[2] DAMMER. S. 793, DIETZSCH. S. 266, ELSNER. S. 240, HANAUSEK. S. 270, HILGER. S. 275, KOENIG. 2. 471, LIEBERMANN. S. 117, MEDICUS. S. 133, VOGL. S. 94 u. s. w.

[3] KARMARSCH und HEEREN, *technisch. Wörterbuch.* 7. 509.

[4] *Pharmakognosie.* S. 709.

[5] *Rohstoffe des Pflanzenreichs.* S. 705.

[6] Konversationslexika u. s. w.

[7] GEIGER, *pharmac. Botanik.* 1839. 225.

[8] *Pharmakognosie.* 1883. 730 ff.

[9] Die medizinische.

[10] Und nicht etwa, um Butter und Käse zu färben; die grofsen Käseproduktionsbezirke sind Entlibuch und Emmenthal.

[11] *Pharm. Centralh.* 1879. 163.

er ein Gewürz sei." Er empfiehlt als „höchst praktische Erfindung" chemischen Safran, der für wenig Geld „den Zweck der Färbung besser und leichter erreichen läfst, als wahrer Safran. Zweitens hat sich dieses Präparat eingebürgert[1], an welchem nur häufig zu tadeln wäre, dafs die Schachteln häufig nicht mit der Etikette: „chemischer Safran" oder „Safransurrogat" versehen sind, um gegen die Unerfahrenheit mancher Chemiker und etwaiger Denunzianten gepanzert zu sein." Und in diesem Tone geht es weiter.

Wenn nicht durch ein reichsgerichtliches Erkenntnis bestätigt wird, dafs Safran „durch die menschlichen Organe dem Körper wirklich zugeführt und mit dem Genusse verbraucht wird", oder dafs er eine Farbe ist, „insoweit als er zur Herstellung und Aufbewahrung von Nahrungs- und Genufsmitteln" u. s. w. dient[2], müssen wir den kaufmännischen Sachverständigen und HAGER gegenüber mit unsrer Wissenschaft eine sehr klägliche und unwürdige Rolle spielen; gilt Safran aber als Gewürz, dann darf er nicht gefälscht werden.

Würzburg, Dezember 1886. JOSEPH HERZ.

Speiseapparat für Spirituslampen, Wasserbäder etc.

Die Mitteilung LAUBES, *Rep.* 1886. 603, veranlafst mich eines einfachen Apparates zu gedenken, welchen ich für den gedachten Zweck bereits vor 16 Jahren zusammengestellt habe; derselbe wird aus der Skizze I. unschwer verständlich sein: *F* ist die Vorratsflasche; *A* ist der Niveauapparat, bestehend aus einem zum Teil mit Quecksilber gefüllten, mit durchbohrtem Kork und zwei Röhren versehenen Cylinder;

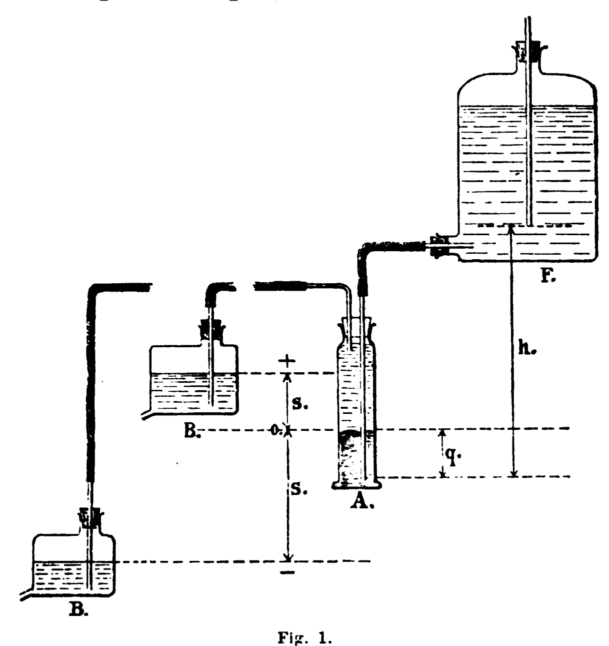


Fig. 1.

[1] DIETZSCH (l. c.): „HAGER behauptet in einer Kritik der 3. Auflage dieses Schriftchens, dafs ein Safransurrogat in ganz Deutschland, Österreich und der Schweiz in kleinen Holzschachteln als Safran verkauft wird, während der wirkliche Safran immer als echter Safran verlangt und verkauft wird. Es mag dies in einem Teil Norddeutschlands der Fall sein, in Süddeutschland und der Schweiz kennt man dieses Surrogat und die Schachteln nicht."

[2] ZINN-HAAS, *Nahrungsmittelgesetz*. S. 15. u. 16.

B ist das Bassin der Spirituslampe, des Wasserbades etc. In der Gesamtanordnung findet statisches Gleichgewicht statt, wenn: $h = q \pm s$, wo h q s die Drucke der entsprechenden Flüssigkeitssäulen sind. Man reguliert das Niveau in *B* durch Verschieben des in das Quecksilber eintauchenden Rohres in *A*; will man den Apparat in Betrieb setzen, so zieht man letzteres Rohr soweit aus dem Quecksilber heraus, daſs die Flüssigkeit aus *F* auszuflieſsen beginnt, und läſst die Flüssigkeit laufen, bis in *B* das verlangte Niveau hergestellt ist; alsdann senkt man das Rohr in das Quecksilber so tief hinein, bis die Flüssigkeit eben zu laufen aufhört, das Niveau in *B* bleibt dann konstant, so lange an der Gesamtanordnung nichts verändert wird.

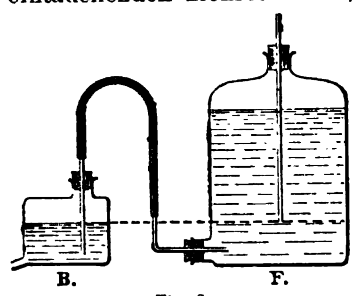


Fig. 2.

Noch weit einfacher erreicht man den gedachten Zweck, wenn man *A* ganz fortläſst und *B* direkt mit *F* verbindet, wie in Skizze II; das Niveau in *B* wird dann durch Verschieben des in die Flüssigkeit in *F* eintauchenden Rohrs reguliert; die Inbetriebsetzung des Apparates erfolgt einfach durch Einblasen von Luft durch letzteres Rohr in die Vorratsflasche *F*, bis zur Herstellung des gewünschten Niveaus in *B*. Der Kork im Tubus von *B* dient dazu das in *B* eingesenkte Rohr zu halten, er darf nicht luftdicht schlieſsen.

Stettin. R. Bensemann.

Die Bestimmung des Stickstoffs in salpeterhaltigen Düngstoffen.

Die von Kjeldahl vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Nahrungsmitteln, Futterstoffen und solchen Düngstoffen, welche keinen nitrösen Stickstoff enthalten, hat eine so allgemeine Anwendung gefunden, daſs dadurch das frühere „Natronkalk-Verfahren“ fast vollständig verdrängt ist. Gleichzeitig wurde von verschiedenen deutschen Chemikern die Methode so wesentlich verbessert und umgeändert, daſs sie in ihrer heutigen Gestalt zweckmäſsig „Sulfat-Methode“, im Gegensatz zur Natronkalk-Methode, genannt zu werden verdient, da es unmöglich ist zur genaueren Bezeichnung des jetzigen Verfahrens dem Namen Kjeldahls alle diejenigen Namen hinzuzufügen, welche an der Verbesserung der Methode mitgearbeitet haben. Ich erinnere daran, daſs Kjeldahl ursprünglich rauchende Schwefelsäure, Phosphorsäure und Permanganat benutzte, Gegenstände, an deren Stelle heute nur konzentrierte Schwefelsäure und metallisches Quecksilber getreten sind.

Ein Übelstand der Sulfat-Methode bestand bisher darin, daſs bei Gegenwart von nitrösem Stickstoff das Verfahren nicht anwendbar war, und ist es erst durch die Arbeiten Jodlbaurs gelungen, diese Lücke auszufüllen. Jodlbaur machte den Vorschlag zum Aufschlieſsen statt

Schwefelsäure eine Phenol-haltige Schwefelsäure zu verwenden, den Nitrat-N in Nitrophenol und letzteres durch Amidierung mittels Zinkstaub in Amidophenol zu verwandeln. Der N des Amidophenols kann nach der Sulfatmethode ermittelt werden. Diese zuerst im *Chemischen Centralblatt* veröffentlichten Mitteilungen JODLBAURS sind in meinem Laboratorium durch Herrn REITMAIR einer eingehenden Prüfung unterworfen, und wird letzterer seine Erfahrungen unter Mitteilung des analytischen Zahlenmaterials demnächst publizieren.

Heute möchte ich nur folgendes darüber berichten, indem Herr REITMAIR durch Übersiedelung in eine andre Stellung augenblicklich verhindert ist, die Arbeit vollständig vorzulegen. —

Bei genauem Einhalten der von JODLBAUR angegebenen Versuchsbedingungen waren leider keine zufriedenstellenden Resultate zu erzielen, sobald das Untersuchungsobjekt gröfsere Mengen Salpeter enthielt oder lediglich aus Kali- oder Natronsalpeter bestand. Durch eine kleine Modifikation des JODLBAURschen Verfahrens gelang es uns den im reinen Kali- oder Natronsalpeter theoretisch vorhandenen Stickstoff teils völlig genau, teils bis auf eine Differenz von einigen hundertstel Prozent durch die Analyse zu ermitteln.

Von wesentlichem Einflufs war es, dafs die Phenolschwefelsäure nicht auf kompakte Massen des Salpeters einwirken konnte, sondern es mufste der Salpeter, beziehungsweise der salpeterhaltige Düngstoff, in möglichst fein verteiltem Zustande der Phenolschwefelsäure dargeboten werden, um eine quantitative Bindung des Salpeterstickstoffs an Phenol zu ermöglichen. Dies geschieht am zweckmäfsigsten in der Weise, dafs man die Untersuchungssubstanz in Wasser löst und die Lösung in dem Aufschliefskölbchen zur Trockne verdunstet. Jetzt ist der Salpeter auf einer verhältnismäfsig grofsen Oberfläche des Glases verteilt. Wir verfahren in der Weise, dafs wir von Salpeter 10 g in $^1/_2$ Literkolben bringen, den Kolben mit Wasser zu $^1/_2$ Liter auffüllen, wenn nötig filtrieren, und nun 25 ccm der Lösung (entsprechend 0,5 g Salpeter) in einen Kolben von 350 ccm Rauminhalt giefsen und die Flüssigkeit in einem auf 100—110 ^{0} erwärmten Luftbade verdunsten. Als Luftbad benutzen wir den für bakteriologische Untersuchungen Verwendung findenden doppelwandigen Sterilisierungskasten, welcher von jedem Klempner aus Eisenblech leicht hergestellt werden kann. Will man in nitrathaltigen Düngergemischen den Gesamtstickstoff bestimmen, so bringt man 1 g der Untersuchungssubstanz in den Aufschliefskolben, fügt 25 ccm Wasser hinzu und dunstet nun ein. Selbstverständlich kann man bei Untersuchung von Salpeter in analoger Weise verfahren, und empfiehlt es sich nur aus dem Grunde ein gröfseres Quantum Salpeter zu lösen und einen Teil dieser Lösung zu benutzen, um ein besseres Durchschnittsresultat bei der Analyse zu erhalten, indem die Salpeterkristalle häufig hygroskopisches Wasser einschliefsen, welches beim Abwägen von 0,5 g Salpeter gröfsere Differenzen bedingen würde, als bei Verwendung von 10 g Salpeter.

Ist der Salpeter, beziehungsweise der salpeterhaltige Düngstoff, im Aufschliefskölbchen bei 110^0 völlig ausgetrocknet, so fügt man

nach dem Erkalten 50 ccm einer Schwefelsäure hinzu, welche pro Liter 20 g Phenol gelöst enthält. Unter bisweiligem Umschwenken läfst man die Mischung einige Minuten stehen, dann werden 2 bis 3 g getrockneter, salpeterfreier Zinkstaub hinzugefügt, sowie 1 bis 2 Tropfen metallisches Quecksilber, und das Gemisch auf der Flamme gekocht. Nach 1½ Stunden ist die Umwandlung in schwefelsaures Ammoniak vollendet, und kann letzteres abdestilliert werden. Die Ausführung der Destillation (ohne Kühlung) haben wir im Jahrg. 1885. S. 232 dieser Zeitschrift ausführlich beschrieben, welches Verfahren sich vollständig bewährt hat.

Bonn. A. STUTZER (Ref.) und O. REITMAIR.

Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Butter und Fetten.

Wie schon öfters an dieser Stelle hervorgehoben, gibt die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Fetten einen erwünschten Anhaltepunkt zur Beurteilung derselben. Namentlich hat man häufiger das spezifische Gewicht in Rechnung gezogen, nachdem E. KÖNIGS[1] gezeigt hatte, wie es gelingt, durch Modifikation der ESTCOURTschen Methode mit wenigen einfachen Apparaten: Dampfkochtopf und Aräometer, in kürzester Frist das spezifische Gewicht von Fetten bei 100° C genau zu ermitteln.

Der Ausdruck: „Spezifisches Gewicht“ ist allerdings, wie KÖNIGS selbst zugibt, unkorrekt, denn unter „Spezif. Gewicht“ versteht man stets die Zahl, welche ausdrückt, wie viel mal schwerer eine Substanz ist als Wasser, und zwar Wasser von 4° C. In der Praxis hat sich ferner der Ausdruck: „Spezif. Gewicht bei 15° C.“ eingebürgert und bedeutet, dafs die betr. Substanz mit Wasser von 15° C. als Einheit verglichen werden soll.

Der Ausdruck: „Spezif. Gewicht bei 100°“ setzt also mindestens voraus, dafs die betreffende Substanz mit Wasser von 100° und bei einer Ausdehnung des Wägekörpers resp. des Piknometers bei 100° verglichen wird.

Es war daher auch vollkommen gerechtfertigt, dafs O. WOLCKENHAAR[2] zur Kontrolle des Butter-Aräometers eine WESTPHALsche Wage verwandte, welche mit Gewichten belastet war, wovon das gröfste der Gewichte ein bestimmtes Volumen Wasser von 100° C. bei einer Erwärmung des Senkkörpers auf 100° C. zum Ausdruck brachte.

E. KÖNIGS[3] dagegen vergleicht Fett von 100° C. mit Wasser von 15° C. und es wäre daher wohl angezeigt, für diesen Wert einen

---

[1] *Correspondenzblatt d. Vereins anal. Chem.* 1878. 1. Sept. S. 9.
[2] *Rep. anal. Chem.* 1885. No. 14. S. 236.
[3] *Rep. anal. Chem.* 1885. No. 17. S. 278.

korrekteren Ausdruck als „Spez. Gew.", wie etwa: „Scheinbare Dichtigkeit bei 100° C." anzuwenden, um alle unliebsamen Kontroversen ein für allemal abzuschneiden.

Jedenfalls ist die Art der KÖNIGSschen Bestimmung — ganz abgesehen von der leichten Handhabung und schnellen Ausführung — diejenige, welche keine Veränderung der bei 15° C. geprüften Apparate voraussetzt und deshalb einen ungemein praktischen Wert hat. Wollte man dagegen jede gefundene Zahl erst unter Anwendung der Formel $V_t = V_o$ (1+0,0001815t) und der entsprechenden Umsetzungen umrechnen, so würde sie in der Praxis erheblich an Wert verlieren.

Daſs KÖNIGS die „scheinbare Dichtigkeit" bei 100° C. in der Butteranalyse einführte, lag wohl in erster Linie daran, daſs es leichter gelingt, die Temperatur des kochenden Wassers konstant zu erhalten, als irgend eine andre niedrigere Temperatur, vielleicht auch weil die früher üblichen spezifischen Gewichtsbestimmungen der Butter in Alkohol von entsprechender Dichte unzuverlässig und zeitraubend waren.

Diesen letzteren Bestimmungen will ich auch heute nicht das Wort reden, bezüglich der Schwierigkeit jedoch, auch eine andre Temperatur zum Ausgangspunkt der scheinbaren Dichtebestimmung von Butter zu wählen, steht heute kein Hindernis mehr im Wege.

Die in den letzten Jahren für bakteriologische Zwecke erforderlich gewordenen Brütöfen, deren Vervollkommnung wir in erster Linie ROBERT KOCH verdanken, machen es nämlich ohne Schwierigkeit möglich, stundenlang jede beliebige Temperatur mit absoluter Sicherheit in einem verhältnismäſsig groſsen Raum festzuhalten und dabei in demselben die erforderlichen Manipulationen auszuführen. Bedient man sich eines solchen Brütofens, so bedarf man keiner Aräometer und keines Dampftopfs, sondern braucht nur ein gutes Piknometer und die Wage.

Zur Ausführung schmilzt man das Butterfett auf dem Wasserbade, filtriert auf getrocknetem, warmem Filter und füllt das Piknometer ohne Aufsatz bis fast zum Rande.

Darauf stellt man dasselbe in den auf 35° C. angewärmten Brütofen, hält die Temperatur mittels eines kleinen Flämmchens 2—3 Stunden auf 35°, verschlieſst dann das Piknometer mit dem Aufsatz, wischt das zur Spitze herausflieſsende Fett, noch während sich das Gefäſs im Kasten befindet, ab, spült die Auſsenwandungen mit Petroläther ab, trocknet und wiegt.

Darauf erhitzt man den mit Glycerin gefüllten Brütofen auf 50°, stellt das Piknometer in ein gewogenes Bechergläschen und bringt beides in den Kasten zurück. Nach 1—2stündigem Stehen findet man das herausgeflossene Fett im Bechergläschen und zum Teil auf den Auſsenwandungen des Piknometers. Man spült das letztere mit Petroläther ab und kann nun auf zweierlei Weise die scheinbare Dichte bei 50° bestimmen. Einmal durch Wägung des abgetrockneten Piknometers, anderseits aber auch durch Verdampfen des Petroläthers im gewogenen Bechergläschen und Wiegen des zwischen 35° bis 50° herausgeflossenen Fettes. In dieser Weise kann man die scheinbare Dichte bei jeder

beliebigen Temperatur ermitteln. Die erhaltenen Resultate gebe ich in folgender Tabelle:

Temp,	Schmalz	Margarin	Kunstbutter	Naturbutter
35°	0.9019	0.9017	0.9019	0.9121
50°	0.8923	0.8921	0.8923	0.9017
60°	0.8859	0.8857	0.8858	0.8948
70°	0.8795	0.8793	0.8793	0.8879
80°	0.8731	0.8729	0.8728	0.8810
90°	0.8668	0.8665	0.8663	0.8741
100°	0.8605	0.8601	0.8598	0.8672

Man ersieht aus derselben, daſs die Ermittelungen im Piknometer gut mit den Resultaten, welche mittels der WESTPHALschen Wage bei 100° C. erhalten wurden, übereinstimmen. Die vorliegenden Zahlen haben jedoch den Vorzug, daſs sie ohne jede andre Vorrichtung, als diejenigen, welche in jedem Laboratorium vorhanden sind, ermittelt werden können und daſs sie selbstverständlich viel genauer sind, als die mittels Aräometer festgestellten.

Handelt es sich also um die Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter, so bestimmt man das Gewicht eines mit dem Butterfett gefüllten i Piknometers bei irgendeiner Temperatur von 35° C. (dieses ist diejen ge Temperatur, bei welcher alle im Handel vorkommenden Buttersorten flüssig sind) an aufwärts, und vergleicht mit der vorstehenden Tabelle.

Je niedriger man die Temperatur wählt, desto gröſser wird die Differenz zwischen Naturbutter und Kunstbutter, und es ist daher auch aus diesem Grunde der Bestimmung bei 35° C. der Vorzug zu geben.

Hannover. J. SKALWEIT.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Unterscheidung des Rizinusöles von andern fetten Ölen, von FINKENER. Die Versuche wurden angestellt behufs Erlangung geeigneter Methoden zur zolltechnischen Unterscheidung des Rizinusöles von andern fetten Ölen und namentlich von Gemischen dieser mit jenem. Reines Rizinusöl gibt mit konz. Schwefelsäure ein Produkt, das sich in der 40fachen Menge Wasser fast ganz klar auflöst, wogegen andre fette Öle, wie Sesam- oder Olivenöl, bei analoger Behandlung stark milchige, fast emulsionsartige Lösungen liefern. Da indes das aus Gemischen von 80 p. z. Rizinusöl und 20 p. z. Sesam- oder Olivenöl erhaltene Reaktionsprodukt sich in Wasser gleichfalls fast klar löst, so ist die Fähigkeit des Rizinusöles, wasserlösliche Sulfosäuren zu bilden, zu dem angegebenen Zwecke nicht verwertbar. Absoluter Alkohol ist ebenfalls nicht zu verwenden, wohl aber eignet sich Alkohol

vom spez. Gewicht 0,829 bei 17,5° C. sehr gut, da er bei mittlerer Temperatur Rizinusöl fast in jedem Verhältnis, die andern fetten Öle aber nur wenig löst.

Rizinusöl, welches mit nur 10 p. z. andrer fetter Öle, wie Oliven-, Sesam., Lein-, Baumwollsamen- oder Rüböl, versetzt ist, gibt bei normaler Temperatur nach dem Schütteln mit dem 5fachen Volumen des Alkohols von 0,829 spez. Gewicht stark getrübte Lösungen, aus denen das ausgeschiedene Öl sich zu Boden setzt. Reines Rizinusöl gibt eine klare Lösung. Zweckmäfsig ist, immer das 5fache Volumen Alkohol zu nehmen.

Für den zolltechnischen Abfertigungsdienst wird die Prüfung zwekmäfsig in 100 ccm fassenden Glascylindern von etwa 25 mm Durchmeser vorgenommen, welche, vom Boden aus gerechnet, mit einer 10 und 60 ccm-Marke versehen sind. Man füllt bis zur Marke 10 Öl, darauf bis Marke 60 Weingeist ein, verschliefst, schüttelt kräftig und beobachtet nach 2—3 Minuten langem Stehen. Eine starke, auch über 20° C. nicht verschwindende Trübung zeigt an, dafs die Rizinusölprobe nicht rein ist und mindestens 10 p. z. andrer Öle enthält. (*Mittheil. a. d. kgl. techn. Versuchsstation zu Berlin.* 1886. 141. Nach *Chemiker-Ztg.* 1886. 1500.)

Die Bestimmung der Salpetersäure durch Absorption des Stickoxydes in einer Normallösung von Kaliumpermanganat, von H. N. Morse und A. F. Linn. Die vorgeschlagene Methode besteht in der Überführung der Salpetersäure in Stickoxyd (NO). Die Absorption des letzteren durch eine bestimmte im Überschufs vorhandene

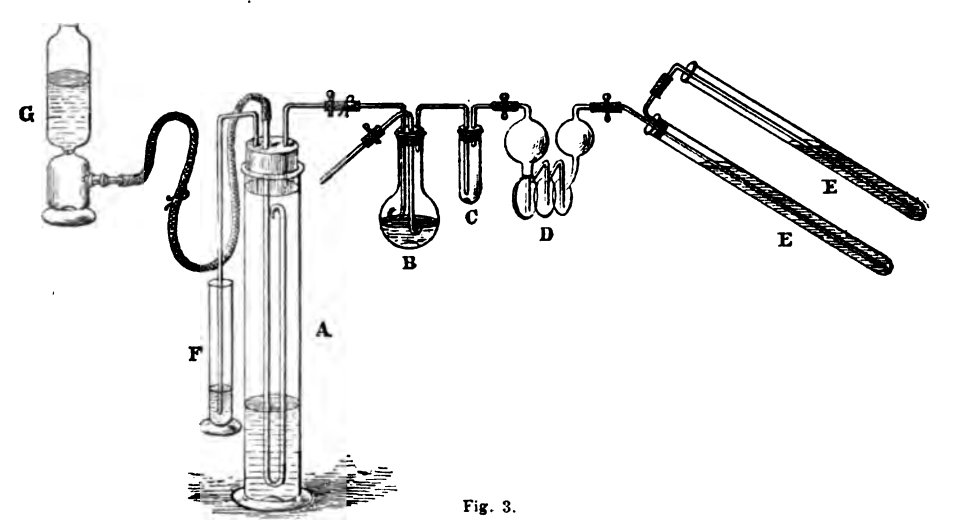


Fig. 3.

Menge von Normal-Kaliumpermanganat und Zurücktitrieren mit Oxalsäure oder Mangansulfat. *A* ist ein Apparat zur Darstellung von luftfreier Kohlensäure aus Soda und Schwefelsäure. In dem Kolben *B*, welcher einen Inhalt von 125—150 ccm. hat, wird die Salpetersäure

in der gewöhnlichen Weise durch Eisenchlorür und Salzsäure zersetzt. C ist eine kleine Röhre zur Kondensation der wässerigen Salzsäure, welche von *B* überdestilliert. In *D* befindet sich eine konzentrierte Lösung von kohlensaurem Kali, um etwaige von *C* kommende saure Dämpfe zurückzuhalten. *EE* sind zwei gewöhnliche, unten zugeschmolzene Verbrennungsröhren von einer Länge von ungefähr 650—700 mm, worin sich die Lösung des Permanganats befindet. Das Übrige ist aus der Zeichnung leicht ersichtlich. Die Reaktionen vollziehen sich nach der Gleichung $6KMnO_4 + 10NO = 3K_2O + 6MnO + 5N_2O_5$. Das Gefäfs *G* dient dazu, um den Druck in *A* und *F* durch Heben und Senken zu regulieren; in *F* befindet sich Quecksilber, worüber eine Schicht Baumwolle gelagert ist, um einen Verlust, welcher durch das Spritzen des Quecksilbers veranlafst werden könnte, zu vermeiden. Die Ausführung der Arbeit schliefst sich genau an das Verfahren von Tiemann-Schultze an. (*The Analyst.* 1886. 205.)

Gasanalytische Methode, von Otto Petersson. Das Prinzip ist dasselbe, wie das bei der Luftanalyse angewendete, und wird die Volumbestimmung unabhängig von äufserem Druck und Temperatur durchgeführt; die Niveaueinstellungen der Sperrflüssigkeit werden durch einen empfindlichen Indikator bewerkstelligt; man arbeitet mit sehr kleinen Gasmengen, wodurch die Dimensionen des Apparates, die Quecksilbermengen etc. klein genommen werden können, und wird der Einflufs des Absorptionsmittels auf die nicht zu absorbierenden Anteile der Gase möglichst beseitigt. — Figur 4 stellt die Vorder-, Figur 5 die Rückansicht des Apparates dar. *A* ist ein Endiometer, *D* das Kompensationsgefäfs, *B* und *C* Absorptionsröhren und befinden sich sämtlich in einem Gefäfs mit Wasser. Die Gase werden unter einer Glocke *k* aufgesammelt und nach jeder Operation in *A* gemessen, wobei mittelst *E* (bewegliches Reserveoir) *λ* und *f* das Quecksilberniveau so einstellt, dafs der Index *x* (Schwefelsäure und Indigo) im Manometer seine ursprüngliche Stellung einnimmt. In *A* und *D* herrscht dann derselbe Druck, und kann man erst dann zur Ablesung des Volumens schreiten. Auf *A* befindet sich eine Millimeterteilung, und sind die Volumina durch Auswägen von Quecksilber bestimmt. Das Ablesen auf dieser Skala allein würde ein zu grofser Fehler sein, und ist deshalb hinter *A* eine Milchglasplatte mit derselben Millimeterteilung mittels Platindrähten befestigt. Man visiert mit einer Lupe den Quecksilbermeniskus, so dafs die Bilder der nächsten gegenüberstehenden Skalenstriche zusammenfallen und bestimmt Zehntel-mm durch Schätzung. Der Apparat kann sowohl zu Absorptions- wie zu Verbrennungsanalysen dienen. Von den beiden seitlich angelöteten Orsatschen Röhren, *B* und *C*, ist die eine mit Kalilauge, die andre beliebig gefüllt, je nach dem Gas, das absorbiert werden soll. Sie können leicht von aufsen durch eine Pipette entleert und gefüllt werden. Wenn z. B. bei einer Verbrennungsanalyse Wasserstoff und Kohlenstoff zu bestimmen sind, so wird *K* zuerst mit feuchtem elektrolytischen Sauerstoff gefüllt und das Gas nach *A* geführt, so dafs das Quecksilber aus *K* in die Ka-

pillare steigt, und mifst das Volumen des Sauerstoffs unter demselben Druck, der in D herrscht (dieses enthält nicht trockene sondern feuchte Luft). Die Hähne α und ω dürfen nicht gleichzeitig geöffnet werden, sondern bleibt der letztere geschlossen bis das Quecksilber in A annähernd richtig eingestellt ist, weil bei zu grofser Druckdifferenz x leicht aus dem Rohr herausgeschleudert wird. Nach der Volumbestimmung wird

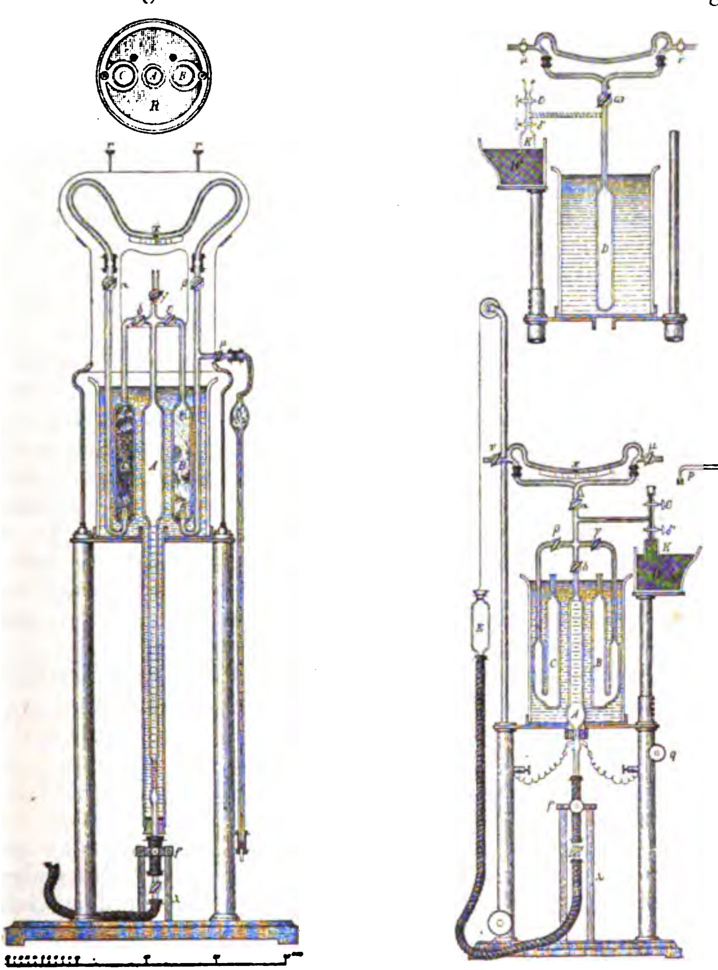


Fig. 4. Fig. 5.

der Sauerstoff nach B zurückgeführt, das bis zu einer Marke mit destilliertem Wasser gefüllt ist. Von der zuerst eingeschlossenen Sauerstoffmenge wird ein kleiner Teil durch das Wasser absorbiert, dann ist es aber gesättigt. α, β, ε, δ' müssen geschlossen δ und γ offen sein. Wenn A mit Quecksilber gefüllt ist, wird γ zugedreht. Man läfst das Quecksilber noch höher steigen, indem man E öffnet, und füllt so A und die Röhrenleitungen ganz mit Quecksilber, welches in den kleinen Trichter

oberhalb *E* aufsteigt. Dann wird *E* geschlossen, und ist nun alles zur Aufnahme des Gases bereit. Sobald das Gas in *A* gemessen ist, werden γ und λ geöffnet, *E* gesenkt und die Pipette soweit entleert bis aller Sauerstoff aus *B* in *A* übergegangen und die Flüssigkeit bis zur Marke des Kapillarrohres gestiegen ist, dann werden γ und δ geschlossen. *A* wird fortwährend entleert, wobei das explosive Gasgemisch sich verdünnt, bis die Quecksilberkuppe unter die im Glasrohre eingeschmolzenen Platindräthe zu stehen kommt. Die Gase werden durch Heben und Senken von *E* gemischt und schliefslich ein Funken durch die Drähte schlagen gelassen. Nach der Explosion wird das zurückbleibende Gasgemisch gemessen, nachdem es die Temperatur der äufseren Wassermasse angenommen hat (nach 7—10 Min.). Die CO_2 wird durch Absorption in *C* bestimmt und eventuell übrig gebliebener Sauerstoff durch Explosion mit Wasserstoff bestimmt. Die Dauer der ganzen Analyse beträgt 30—40 Min., und kann sogleich eine neue begonnen werden. Anhängende Wassertröpfchen werden durch Aufsteigenlassen des Quecksilbers in den kleinen Trichter *E* und Wegnehmen des Tropfen mit Filtrierpapier entfernt. Die inneren Wände von *A* halten sich immer feucht. *A* mufs nach einer Reihe von Verbrennungsanalysen gereinigt werden, wozu man die Schlauchstücke von der unteren Mündung des Eudiometerrohres löst und das Rohr mit einer nassen Federfahne innen abwischt. Nachdem man den Schlauch wieder fest mit dem Rohr verbunden hat, spült man mit destilliertem Wasser aus, indem man *E* mit Wasser füllt, das man durch das Eudiometerrohr mit dem Quecksilber eintreten läfst. In einigen Minuten ist die Reinigung vollendet, und man kann weiter arbeiten.

Die Konstruktion ist derartig, dafs blofs kleine Gasmengen nötig sind, und kann man durch Vergröfserung der Dimensionen jeden beliebigen Grad von Genauigkeit erzielen.

Den Apparat liefert Franz Müller in Bonn (vorm. Dr. Geissler) für 50 Mark. (*Zeitschr. für anal. Chem.* 1886. **25**. 479.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Der Geschmack des Branntweins. H. Herzfeld weist in einem Aufsatze der *Brennerei-Zeitung*. Nr. 56 vom 1. November 1886 darauf hin, dafs ein Branntwein seine Schärfe mehr dem Gehalt an Buttersäure als dem Gehalt an Fuselöl verdankt, und dafs man daher durch Zusatz von Soda oder Kalk zu der zu destillierenden Flüssigkeit einen milderen Branntwein erzielt. Dafs man auf diese Weise einen Branntwein von besseren Eigenschaften erhält, ist übrigens schon seit sehr langer Zeit bekannt. So wird schon in Hermbstaedt, *Gemischte Grundsätze der Kunst Branntwein zu brennen*, aus dem Jahr 1817 Pottasche, die der Soda ganz analog wirkt, empfohlen. — Der auf solche Weise gereinigte Branntwein ist zwar nicht vollkommen frei von seinem eignen Fuselgeruch, zeichnet sich aber doch sehr bedeutend zu seinem Vorteil vor andern aus. B.

Über die Bakterie der Brotgärung. Seit alten Zeiten und bei den verschiedenartigsten Völkerschaften, welche aus Getreidemehl Brot herstellen, wird der Brotteig in eine Art von Gärung versetzt, durch welche das Brot lockerer und leichter verdaulich wird. Zur Erzeugung dieser Gärung wird die sogenannte Hefe benutzt, welche gewöhnlich aus einem Teil eines älteren, gegorenen Brotteiges besteht. Nach den heutigen Anschauungen über die Wirksamkeit von Hefen bei Wein- und Biergärung lag der Gedanke nahe, dafs auch bei der Brotgärung ein Mikroorganismus die Hauptrolle spiele, und in der That beobachtete ENGEL im gärenden Brote einen Sprofspilz, Saccharomyces minor, welcher gärungserregend wirken sollte, entsprechend wie Saccharomyces cerevisiae bei der Biergärung. Die neueste Untersuchung eines belgischen Forschers, EMILE LAURENT, hat indessen gezeigt, dafs besonders ein Spaltpilz bei der Gärung des Brotteiges thätig ist. Er erscheint in Form von längeren oder kürzeren Stäbchen und bildet bei Reinkulturen auf Nährgelatine kugelige, scharf umgrenzte Häufchen von hellgelber Farbe. LAURENT bezeichnet diese Bakterie als Bacillus panificans. Er wächst sowohl an freier Luft, wie bei starker Luftverdünnung, gehört also sowohl zu den Aërobien wie Anaërobien PASTEURS und erträgt im vegetativen Zustand beträchtliche Wärmegrade, so dafs die Stäbchen bei gebackenem Brot unterhalb der Rinde sich lebend erhalten. Noch widerstandsfähiger sind wie bei andern Spaltpilzen die Sporen, welche erst durch längeres Erhitzen bei 100° getötet werden. Die chemischen Wirkungen des Bacillus panificans bei der Brotgärung sind noch sehr wenig aufgeklärt. LAURENT meint, dafs er die Eiweifssubstanzen, besonders das Gluten (den Kleber) löslicher macht. Er vermag aber auch Zucker zu verarbeiten und in einem schwach sauren Nährboden von gekohlter Stärke sich zu ernähren. In dem Brotteig veranlafst er vor allem auch die Bildung von Kohlensäure, welche den Teig auftreibt und lockert, und ferner die Entstehung von organischen Säuren, wie Milch-, Essig-, Buttersäure in geringer Menge.

Der Bacillus ist augenscheinlich in der freien Natur sehr verbreitet, so dafs LAURENT ihn in den verschiedensten Gegenden, besonders auf Getreideähren von Weizen, Roggen, Gerste, und ebenso in den verschiedensten Proben von Kleie und Mehl nachweisen konnte. Hieraus erklärt sich die Wirksamkeit der in einzelnen Gegenden verschieden hergestellten Hefen für Brotgärung, welche im wesentlichen darauf beruhen, Kleie und Wasser zu mischen.

Unter Umständen kann der Bacillus panificans auch die Ursache einer unangenehmen Brotkrankheit werden, welche besonders in der warmen Jahreszeit nicht selten auftritt und die darin besteht, dafs das Brot schleimig, fadenziehend wird und dann meist auch weiterhin faulige Gerüche entfaltet. In solchem schleimigen Brot fanden sich Myriaden des genannten Bacillus. Diese enorme und so schädliche Vermehrung kommt dadurch zu stande, dafs das Brot seine Säure verloren hat, welche im normalen Falle die allzu grofse Ausbreitung der Bakterie verhindert. In solchem Falle greift sie auch das Stärkemehl des Brotes lebhaft an und wandelt dasselbe in Erythrodextrin

um, auf dessen Entstehung nach LAURENT die schleimige Beschaffenheit des Brotes beruht. Wenn man dem Brotteig aus einem Mehl, das kurz vorher die Schleimgärung gezeigt hat, eine geringe Menge von Essig (1—2 Liter auf 100 Kilogramm Mehl) zusetzt, so tritt die Krankheit nicht wieder auf. (LAURENT, *La bactérie de la fermentation panaire. Bull. d. l'Acad. royale de la Belgique.* 3. série. T. X und XII; 1885. *Naturf.* 1886. 491.)

Zusammensetzung eines sog. Biskuithonigs, von FINKENER. Ein unter dem Namen „Beschuithonig“ aus Holland eingehendes Kunstprodukt hat sich bei der Untersuchung durch Prof. FINKENER im wesentlichen als ein Gemenge von Rohrzuckersirup mit Oleomargarin herausgestellt. Die Analyse ergab in Hundertteilen: 30 Oleomargarin, 29 Rohrzucker, 4 Traubenzucker (wasserfrei), 7 Dextrin, 0,5 Sand und Holzteilchen, 29 Wasser, 0,5 kohlensaures Natron. (Nach den *Mitteil. a. d. kgl. techn. Versuchsanstalten.* Berlin 1886. S. 142.)

4. Forensische Chemie.

Nachweis von Blutflecken bei Gegenwart von Eisenrost, von E. DANNENBERG. Man tröpfelt auf den verdächtigen Fleck 2 bis 4 bis 6 Tropfen (je nach seiner Gröfse) starke Kalilauge (Liq. Kali caust. der Pharm. Germ.) und läfst etwa eine Stunde lang einwirken, kann auch, wenn das Objekt durch seine Form es gestattet, durch eine untergehaltene Spiritusflamme schwach erwärmen. Es schadet dabei nicht, wenn die Wärme fast zum Siedepunkte steigt, nur darf die Probe nicht trocken werden, wegen Gefahr des Verbrennens. Droht sie auszutrocknen, so helfe man mit einigen Tropfen Wasser. Inzwischen sucht man den Fleck durch Schaben mit einer Messerspitze oder dem scharfen Rande eines abgebrochenen Glasstäbchens zu lockern. Wenn dies möglichst erreicht ist, spült man den erhaltenen braunen Schlamm mit kräftigem Strahl der Spritzflasche (oder überträgt ihn, wenn das nicht geht, mittels eines kleinen Schwämmchens) in ein Porzellanschälchen. (An einer feststehenden gröfsern Fläche, z. B. einem Ofen, könnte man den Rostfleck mit der Spitze einer dreiseitigen Feile sorgfältig abkratzen und das Aufweichen im Schälchen vornehmen.) Man wäscht durch Dekantieren mehrmals aus, wobei man den hellroten, feinen Rostschlamm mit wegspülen kann, etwaige schwere, schwarzbraune, körnige Substanz aber sorgfältig zurückzuhalten sucht. Durch Schrägstellen des Schälchens läfst sich zuletzt das Wasser fast vollständig entfernen. Diese schwarzbraune Substanz übergiefst man nun mit einigen Tropfen Schwefelammon und sucht dessen Einwirkung durch Zerreiben mit einem kleinen Pistille und schwache Wärme zu unterstützen. Die Substanz färbt sich durch Bildung von Schwefeleisen schwarz oder schwarzgrün. Nach etwa 10 Minuten verdünnt man mit Wasser, doch nicht mehr, als gerade nötig ist, die Filtration durch ein kleinstes, genäfstes Filter zu ermöglichen.

Die Filtration geht langsam, doch geben schon die ersten wenigen Tropfen nach dem ERDMANNschen Verfahren die neuen Kristalle. Ist sehr wenig Substanz vorhanden, so wäscht man vorsichtig nach und konzentriert das Filtrat im Wasserbade. Dabei sich ausscheidender Schwefel trübt zwar das Beobachtungsfeld etwas, stört aber die Erkennung der Kristalle gar nicht. Die Entnahme aus dem Schälchen und Übertragung auf das Objektglas geht sehr bequem und reinlich mit einem an einem Ende zur Kapillare ausgezogenen Glasröhrchen.

Hinsichtlich der Ausführung des ERDMANNschen Verfahrens wird noch folgendes bemerkt: Man bringe auf den ausgetrockneten Rückstand des Versuchstropfens nur so viel Essigsäurehydrat, dafs dieses nicht über die Ränder des Deckgläschens hinausfliefst, erwärme langsam und entferne das Spiritusflämmchen, wenn die ersten Anzeichen beginnenden Siedens (rasches Zurückziehen der Flüssigkeit, Entwickelung kleiner Bläschen) erscheinen. Auf keinen Fall darf die Flüssigkeit ganz verdunsten. Gelingt die Darstellung nicht gleich das erste Mal, so hat ein wiederholtes Erwärmen derselben Probe mit frisch zugesetzter Essigsäure sich bisher stets erfolglos gezeigt. Man wiederhole dann den Versuch mit neuen Tropfen der Flüssigkeit ein zweites, drittes etc. Mal, bis entweder Kristalle erscheinen, oder man die Überzeugung der Fruchtlosigkeit, also der Abwesenheit von Blut erhält.

War viel Blut vorhanden, so erscheinen die Kristalle gewöhnlich in grofser Menge, aber klein, bei wenig Blut sind sie meist sehr vereinzelt, aber gröfser. Man mufs das Objektfeld natürlich sorgfältig durchmustern. Am häufigsten pflegen sie in der Gegend des Randes des eingetrockneten Tropfens, innerhalb desselben, zu liegen, doch finden sie sich auch, besonders bei verdünnt gewesener Lösung (also wenig Blut) nahe den Rändern des Deckgläschens.

Die Kristalle sind, wenn sie erscheinen, ein ebenso absoluter Beweis für Anwesenheit von Blut, wie die Häminkristalle, und sind vielleicht noch weniger mit irgend etwas Andrem zu verwechseln. Freilich finden sich neben ihnen gewöhnlich noch mancherlei andre, zu demselben Kristallsystem gehörige Formen (kurze Säulen mit hellen Längsstreifen, glashelle Tafeln mit braunem Rande oder braunen Rändern und dergl.), doch fallen jene beschriebenen rhombischen Tafeln stets in erster Linie dem Beobachter auf, und wird dem chemischen Experten geraten, sich nur an diese zu halten. (*Pharmac. Centralh.* 1886. 449.)

Zu diesen Mitteilungen bemerkt C. AMTHOR in der *Chem. Ztg.* 1886. 1479, dafs er diese vorhin beschriebene Methode ebenfalls mit Erfolg bei Untersuchung von Rostflecken auf Blut angewendet habe. Glücklicherweise habe er sich jedoch nicht damit begnügt, diese DANNENBERGschen Kristalle zu erhalten, sondern habe die Natur derselben einer eingehendern Prüfung unterworfen. Hierbei hat sich herausgestellt, dafs dieselben nichts als Schwefelkristalle sind und auch ohne Blut erhalten werden, es müsse daher sehr energisch vor dieser neuen Erfindung gewarnt werden, durch welche es gelingt, auch da Blut nachzuweisen, wo gar keins vorhanden ist.

Gesetze, Verordnungen u. s. w.

Bezüglich der **Polizei-Verordnung betreffend den Verkehr mit Milch in der Stadt Berlin**, welche dem Magistrat zur Zustimmung vorlag, hat derselbe seine Genehmigung erteilt, nachdem er die Bestimmungen des § 1 nach Mafsgabe der Beschlüsse der städtischen Deputation für die öffentliche Gesundheitspflege in folgender sehr wesentlicher Weise abgeändert hat: „Frische Kuhmilch (im Gegensatze zu saurer Kuhmilch, ferner zu Buttermilch und andern Produkten aus Kuhmilch, endlich zur Milch andrer Tiere, auf welche Milchwaren gegenwärtige Polizeiverordnung sich nicht bezieht) darf nur als Vollmilch oder als teilweise entsahnte Milch in den Verkehr gebracht werden. Vollmilch ist solche, welcher der beim Melken vorhanden gewesene Rahmgehalt zu keinem Teile entzogen ist. Alle andre unter gegenwärtige Polizeiverordnung fallende Milch gehört in die Klasse der entsahnten Milch, sei es, dafs sie unter der Bezeichnung als Halbmilch, als Magermilch oder wie sonst an den Markt kommt. Für die als Vollmilch zu verkaufende Milch ist Bedingung, dafs sie einen Fettgehalt von mindestens 2,7 p. z. und bei 15 ° C. Temperatur ein spezifisches Gewicht von 1,028 gleich 14 ° des polizeilichen Milchprobers hat. Entsahnte Milch ist, auch als Magermilch bezeichnet, vom Verkehr ausgeschlossen, wenn der noch vorhandene natürliche Fettgehalt unter 0,15 p. z. hinabgeht und das spezifische Gewicht bei 15 ° C. Temperatur über 1,032 gleich 16 ° des polizeilichen Milchprobers steigt.

(Die letzte Bedingung ist nicht recht verständlich, da bekanntlich jede abgerahmte Milch ein höheres Gewicht als 1,032 hat und mit der obigen Forderung eine Prämie auf den Zusatz von Wasser gesetzt wäre. D. Red.)

Der neue **Gesetzentwurf, betreffend die Weinverfälschung in Ungarn,** enthält folgende Bestimmungen:

1. Es ist nicht gestattet, weinähnliche Getränke, welche ohne Traubensaft oder bei teilweiser Verwendung desselben aus Wasser und verschiedenen andern Stoffen bereitet werden, zu erzeugen und in Verkehr zu bringen. 2. Getränke, welche durch Verdünnung des Mostes oder Extraktion (Auslaugung) der Trester rationell bereitet werden, dürfen nur unter dem Namen von Second- oder kleinen Weinen (petit vin, vino piccolo) und ohne Nennung des Erzeugungsortes in Handel gebracht werden. 3. Zu der Aufbesserung des Mostes oder Weines dürfen nur chemisch reiner Zucker, ein wenigstens neunziggrädiger chemisch reiner Sprit, sowie Kognak oder Rosinen verwendet werden. Bei der Behandlung des Weines ist die Verwendung von Stärkezucker, Melasse, Sirup, Glycerin und im allgemeinen von gesundheitsgefährlichen Stoffen, sowie von Wasser unbedingt untersagt. 4. Der Weinverschnitt (Coupage) ist als Mittel zur Herstellung des im Handel gewünschten einheitlichen Charakters des Weines gestattet. Eine Ausnahme hiervon bilden die Szamorodner und Ausbruch-Weine der Tokaj-Hegyalja, welche mit Rücksicht auf ihren speziellen Charakter mit andern Weinen nicht verschnitten werden dürfen. 5. Unter dem Namen von Tokaj-Hegyaljaer, Szamorodner oder Ausbruch-Weine dürfen nur die aus in diesem Weingebirge gewachsenen Trauben und stocksüfsen dortigen Trockenbeeren bereiteten Szamorodner oder Ausbruch-Weine in den Handel gekracht werden. Selbstverständlich ist die Aufbesserung dieser Weine mit chemisch reinem Sprit von wenigstens 90 ° gestattet..

Die Eröffnung des von dem kgl. ungar. Handelsministerium initiierten Handelsmuseums steht unmittelbar bevor. Die Bestimmung dieses Handelsmuseums ist, eine Zentralstelle zu schaffen, welche den in- und ausländischen Konsumenten die Summe des Neuesten und Besten der heimischen Produktion in leicht zugänglicher Weise vorführen soll. Auch sollen die Muster sämtlicher in Ungarn patentierter Erfindungen und deren Beschreibungen dem Handelsmuseum zur Aufbewahrung überlassen werden. Diese Muster sind dem Publikum bisher nur sehr schwer zugänglich gewesen und wurden deshalb auch nur von einzelnen Wenigen verwertet. (*Chemiker-Ztg.* 1886. Nr. 92. S. 1435.)

—— ——

Kleine Mitteilungen.

Vergiftung durch verdorbenes Eiweifs. In der *Berl. klin. Wochenschrift* wird eine Krankengeschichte von Vergiftung durch Hühnereiweifs mitgeteilt, die in weitern Kreisen bekannt zu werden verdient. Es handelt sich dabei um eine Vergiftung von 6 Personen einer Familie durch Genufs einer Puddingsauce, die aus dem seit etwa 8 Tagen aufbewahrten Hühnereiweifs, dessen Dotter anderweitig zur Verwendung gekommen waren, bereitet war. Schon bei dem Schlagen des Eiweifses zu Schaum war der etwas fade Geruch und die trübere Farbe der sonst in einem reinen Glasgefäfse an kühlem Orte aufbewahrt gewesenen Masse aufgefallen, die sich aufserdem durchaus nicht zu Schaum schlagen liefs. Durch Zusatz von dem Eiweifs einiger frischen Eier war es indes der sparsamen Hausfrau möglich, auch die erste Portion noch zum Aufgufs zur Verwendung zu bringen. An dem Geschmacke fand sich durchaus keine Veränderung, so dafs die süfse Speise mit Genufs verzehrt wurde. Erst etwa 15 Stunden danach traten bei allen Mitgliedern der Familie, die wenig oder mehr von dem Aufgufs genossen hatten, heftige Vergiftungserscheinungen auf, die sich in lähmungsartiger Schwäche der gesamten Muskulatur des Körpers, beschleunigter Herztätigkeit, starkem Übelbefinden, Würgen, Erbrechen u. s. w. kundgaben und erst nach energischer therapeutischer Einwirkung zum Schwinden kamen, indes noch eine allgemeine Abspannung für den Zeitraum einer Woche zurückliefsen. Die Erscheinungen waren ganz ähnlich denen, die sich nach Wurst-, Fleisch-, Käse- und Fischvergiftung zeigen, die zweifellos allesamt auf einer fauligen Zersetzung von Eiweifsstoffen (Bildung von Leichengift) beruhen. Hier hatte es nur zu ihrem vollständigen faulen Zerfall noch der Einwirkung des Magensaftes bedurft, wodurch die längere Verzögerung der Vergiftungserscheinungen sich erklären läfst. (*Industr.-Bl.* 1886. Beilage 228.)

Die elektrische Wünschelrute. So bezeichnet man gegenwärtig nicht mit Unrecht einen vor kurzem im Westen der Vereinigten Staaten Nordamerikas in Anwendung gebrachten elektrischen Mineralindikator, der dem Bergmann das Aufsuchen metallischer Lagerstätten und der Erzmittel in denselben erleichtern soll. Die Sache hat in den dortigen Fachkreisen gewaltiges Aufsehen erregt und trotz skeptischer Anschauung und Beurteilung thatsächliche Erfolge aufzuweisen. Man hat bereits grofse Grubenfelder „elektrisch vermessen“ lassen. Die Resultate sind kartiert, und wird sich bald herausstellen, in wie weit die Lokationen von Erzkörpern durch den „Elektriker“ sich bestätigen. Letzterer hat in den meisten Fällen die Arbeit unentgeltlich gethan und will sich erst von der Wirksamkeit seines Verfahrens überzeugen.

Den bezüglichen Zeitungsnachrichten zufolge scheint der betreffende Apparat, welcher als Elektrometer oder als Elektroskop bezeichnet wird, eine Art Galvanometer zu sein, denn es heifst wörtlich in dem Zeitungsartikel:

„Das Instrument besteht aus verschiedenen Batterien, verbunden mit einer äufserst empfindlichen Magnetnadel. Die Pole dieser Batterien werden mittels isolierter Drähte an eiserne Ruten geschlossen, welche man in die Erde treibt. Die Stärke des dadurch geschlossenen Stromes wird durch die Vibrationen der über einen Teilkreis schwingenden Magnetnadel registriert. Sobald die beiden Drähte zum Kontakt gebracht sind, schwingt die Nadel sehr rasch. Wenn die eisernen Ruten in die Erde getrieben sind, so erzeugt der elektrische Strom Bewegungen der Nadel, welche zwischen einem blofsen Erzittern bis zur vollständigen Umdrehung variieren.“

Hunderte von Proben mit dem Instrumente haben sehr aufsergewöhnliche Variationen in der Stärke des elektrischen Erdstroms wahrnehmen lassen. So z. B. wurden in dem nämlichen Alluvialboden, mit ein und derselben Feuchtigkeit und andern physikalischen Eigenschaften, an einem Punkte Abweichungen der Nadel von 5—20° und 5 Fufs weiter von 75—100° abgelesen.

Die Untersuchungen, welche neuerdings auf den Bergwerken zu Leadville aufgeführt sind, sollen die Thatsache, dafs die Differenzen in den elektrischen Erdströmen durch unterliegende Erzkörper erzeugt werden, festgestellt haben.

In dem Zeitungsartikel wird dann noch darauf hingewiesen, daſs bereits früher durch Versuche an verschiedenen Orten die Existenz sehr wahrnehmbarer elektrischer Ströme in metallischen Lagerstätten nachgewiesen ist, und heiſst es weiter:

„Da dieses Thatsache ist, wird es nicht schwer sein, mit Hilfe eines Elektrometers Spaltengänge zu finden, aber das Feststellen von Erzmitteln in flachliegenden Lagerstätten erscheint schwieriger. Noch lassen hier die Versuche Zweifel aufkommen, aber in den meisten Fällen hat der Apparat erfolgreich und richtig das Vorhandensein von Erzkörpern angezeigt. So viel man weiſs, haben sich alle Experimente, welche bei bekannten Erzmassen gemacht worden, als höchst zufriedenstellend erwiesen, ohngeachtet dessen, daſs die Erzkörper gewöhnlich mehrere 100 Fuſs unter der Oberfläche lagen. Es liegt kein wesentlicher Grund zum Zweifel vor, daſs ein elektrischer Strom, durch Zersetzung von Mineralien oder andre Ursachen erzeugt, senkrecht hiaufgehen, seinen Einfluſs über sich äuſsern und durch die Erde verbreiten sollte." (*Berg- und Hüttenm. Ztg.* 1886. Nr. 46. 490.)

Imitation von Leder mittels Elektrizität. Mittels Elektrizität werden jetzt Lederflächen aller Art in vollkommener Weise nachgeahmt. Besonders ist dies der Fall mit Krokodil- und Seehundleder, deren besondere Narbe jede für sich mit groſser Genauigkeit nachgeahmt wird. Das Leder, das man nachzuahmen wünscht, wird zunächst gut gereinigt und mit einem Überzug von Graphit versehen, wie beim galvanischen Versilbern kleinerer Artikel. Es wird dann in ein Kupferbad gebracht, dessen Behälter groſs genug ist, eine Haut von beliebiger Gröſse aufzunehmen. Eine kräftige dynamo-elektrische Maschine liefert den elektrischen Strom. Das Kupfer wird auf der überzogenen Fläche der Haut bis zu einer Dicke von 1 Sechszehntel oder 1 Achtel Zoll abgesetzt. Die so erzeugte Platte bringt umgekehrt jede Marke oder feine Ader des Leders wieder hervor, so daſs ein damit genommener Abdruck eine genaue Kopie des Originales in allen seinen Einzelheiten ist. Mit Hilfe solcher Platten sind Lederfabrikanten imstande, Nachahmungen von Krokodil-, Seehunds- und andern Häuten mit der gröſsten Genauigkeit herzustellen. (*Roman's Journal* S. 205. *Industr.-Bl.* 1886. Nr. 47. S. 375.)

Die Temperatur der Planeten. Nach den neuesten Untersuchungen von C. CHRISTIANSEN beträgt die Mitteltemperatur der Planeten unsers Sonnensystems folgende Gröſsen: Der Merkur + 210° C., Venus + 57°, Erde + 15°, Mars — 34°, Jupiter — 150°, Saturn — 180°, Uranus — 209° und Neptun — 221° C. Der Verfasser war bei seiner Berechnung von dem Satze ausgegangen, daſs die absoluten Temperaturen der Planeten sich umgekehrt verhalten, wie die Quadratwurzeln aus ihrem Mittelabstande von der Sonne. Demnach wäre es wohl mit der von den Astronomen für möglich gehaltenen Bewohnbarkeit des Mars mit lebenden Geschöpfen nach Art unsrer Organismen vorbei. (*A. Wollts wissenschaftl. Correspondenz*, 1886. Nr. 184.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 2. VII. Jahrgang. 15. Januar 1887.

Original-Abhandlungen.

Die Bestimmung des Volumens und spezifischen Gewichts fester und flüssiger Körper mit dem kalibrierten Fläschchen (Piknometer).

Die Methode der Bestimmung von Volumen und spezifischem Gewicht vermittelst des kalibrierten Fläschchens ist im Prinzip bekanntlich genau; sie ist in vielen Fällen die einzig anwendbare Methode. In der Praxis kann sie nur dann zu befriedigenden Resultaten führen, wenn bei der Ausführung der Untersuchung die peinlichste Sorgfalt beobachtet und bei der Berechnung des Resultats der Ausdehnung durch Wärme in jeder Hinsicht gebührend Rechnung getragen wird.

Die in den Lehr- und Handbüchern gegebenen Formeln sind häufig unübersichtlich und umständlich, dazu nicht selten gekürzt und ungenau; auch tragen sie, soweit sie sich auf feste Körper beziehen, in der Regel nur solchen Rechnung, die in Wasser unlöslich und unveränderlich sind. Ich bin bemüht gewesen, den betreffenden Formeln unter Vermeidung jeder Kürzung eine übersichtliche und einfache Gestalt zu geben und sie zugleich so anzuordnen, dafs sie ganz allgemein für alle Fälle gültig sind, auch für feste Körper jeder Art, wenn es nur eine Flüssigkeit gibt, in welcher der zu untersuchende feste Körper unlöslich und unveränderlich ist.

Die Formeln für feste Körper im allgemeinen.

Es seien:

$$\left.\begin{array}{ll} P & = \text{Absolutes Gewicht} \\ S & = \text{Spezifisches Gewicht} \\ V & = \text{Volumen} \end{array}\right\} \text{des zu untersuchenden festen Körpers.}$$

P_f = Gewichtsinhalt des kalibrierten Fläschchens an Flüssigkeit, in welcher der zu untersuchende feste Körper unlöslich und unveränderlich ist.
p_f = Derselbe, nachdem der zu untersuchende feste Körper in das kalibrierte Fläschchen eingebracht worden ist.
s_f = Spezifisches Gewicht der Flüssigkeit, in welcher der zu untersuchende feste Körper unlöslich und unveränderlich ist.
v_t = Rauminhalt des kalibrierten Fläschchens.
P_{wt} = Gewichtsinhalt des kalibrierten Fläschchens an Wasser.
s_{wt} = Spezifisches Gewicht des Wassers.
t = Während der Untersuchung herrschende Beobachtungstemperatur, für welche sämtliche voranstehende Werte gelten.

so ist:

$$1)\ S = \frac{P}{V} \qquad 2)\ V = \frac{P_f - p_f}{s_f}$$

$$3)\ s_f = \frac{P_f}{v_t} \qquad 4)\ v_t = \frac{P_{wt}}{s_{wt}}$$

und man erhält aus 3) und 4):

$$5)\ s_f = P_f \frac{s_{wt}}{P_{wt}}$$

ferner aus 2) und 5):

$$\text{I)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ V = \frac{P_f - p_f}{P_f} \cdot \frac{P_{wt}}{s_{wt}}$$

und aus 1) und I):

$$\text{II)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ S = P \frac{P_f}{P_f - p_f} \cdot \frac{s_{wt}}{P_{wt}}$$

Die Formeln I) und II) sind genau, wenn, wie es geschehen mufs, sämtliche auf der rechten Seite stehenden Werte aufser s_{wt} für die während der Untersuchung herrschende Beobachtungstemperatur t experimentell bestimmt werden und der für die Beobachtungstemperatur t geltende Wert s_{wt}, der aus einer genauen Tabelle zu entnehmen ist, eingesetzt wird.

Es seien ferner:

v_n = Rauminhalt des kalibrierten Fläschchens.
P_{wn} = Gewichtsinhalt des kalibrierten Fläschchens an Wasser.
s_{wn} = Spezifisches Gewicht des Wassers.
n = Normaltemperatur, für welche das Fläschchen kalibriert ist, und für welche die drei voranstehenden Werte gelten; in der Regel $n = 15^0$ C.
α = Kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases für 1^0 C.; in der Regel $\alpha = 0{,}000025$,

so ist weiter:

$$6)\ v_n = \frac{P_{wn}}{s_{wn}}$$

und für: $t > n$

$$7)\quad v_t = v_n \left(1 + \alpha\,(t - n)\right)$$

d. i. nach 4), 6) und 7):

$$8)\quad \frac{P_{wt}}{s_{wt}} = \frac{P_{wn}}{s_{wn}} \left(1 + \alpha\,(t - n)\right)$$

und für: $t < n$

$$v_n = v_t \left(1 + \alpha\,(n - t)\right)$$

$$9)\quad v_t = v_n \frac{1}{1 + \alpha\,(n - t)}$$

d. i. nach 4), 6) und 9):

$$10)\quad \frac{P_{wt}}{s_{wt}} = \frac{P_{wn}}{s_{wn}} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\,(n - t)}$$

und man hat für: $t > n$

aus I) und 8):

$$\text{III)} \ldots\ldots\ldots\ldots V = \frac{P_f - p_f}{P_f} \cdot \frac{P_{wn}}{s_{wn}} \cdot \left(1 + \alpha\,(t - n)\right)$$

aus II) und 8):

$$\text{IV)} \ldots\ldots\ldots\ldots S = P \frac{P_f}{P_f - p_f} \cdot \frac{s_{wn}}{P_{wn}} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\,(t - n)}$$

und weiter für: $t < n$

aus I) und 10):

$$\text{V)} \ldots\ldots\ldots\ldots V = \frac{P_f - p_f}{P_f} \cdot \frac{P_{wn}}{s_{wn}} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\,(n - t)}$$

aus II) und 10):

$$\text{VI)} \ldots\ldots\ldots\ldots S = P \frac{P_f}{P_f - p_f} \cdot \frac{s_{wn}}{P_{wn}} \cdot \left(1 + \alpha\,(n - t)\right)$$

Die Formeln III) bis VI) bieten gegenüber den Formeln I) und II) im Interesse der schnelleren und leichteren Ausführung der Untersuchung den Vorteil, dafs der Gewichtsinhalt des kalibrierten Fläschchens an Wasser für die während der Untersuchung herrschende Beobachtungstemperatur t nicht mehr experimentell bestimmt zu werden braucht. Der Wert P_{wn} ist für ein und dasselbe kalibrierte Fläschchen ein für allemal zu bestimmen, der dazu gehörige Wert s_{wn} aus der Tabelle zu entnehmen, daraus sind die Werte

$$\frac{P_{wn}}{s_{wn}} = a = \text{konst.}_1.$$

$$\text{und}\quad \frac{s_{wn}}{P_{wn}} = \frac{1}{a} = \text{konst.}_2.$$

für das kalibrierte Fläschchen ein für allemal zu berechnen. Dieser Vorteil wird freilich in manchen Fällen auf Kosten der Genauigkeit stattfinden, nämlich dann, wenn der kubische Ausdehnungskoeffizient des angewandten kalibrierten Fläschchens dem in der Regel angenommenen Wert $\alpha = 0{,}000025$ nicht entspricht. Ich habe Gründe anzunehmen, daſs hierin für manche Glassorten in der That nicht unwesentliche Abweichungen stattfinden. Der Fehler wird dann um so gröſser werden, je gröſser die Differenz der Normaltemperatur n und der Beobachtungstemperatur t ist.

Dasselbe ist auch bei den nachfolgenden Formeln für feste Körper, welche in Wasser unlöslich und unveränderlich sind, sowie für flüssige Körper zu berücksichtigen.

Die Formeln für feste Körper, welche in Wasser unlöslich und unveränderlich sind, im besonderen.

Es sei:

p_{wt} = Gewichtsinhalt des kalibrierten Fläschchens an Wasser, nachdem der zu untersuchende feste Körper in das kalibrierte Fläschchen eingebracht worden ist.

während sämtliche übrige Zeichen ihre frühere Bedeutung behalten, so wird:

$$11)\ P_f = P_{wt} \qquad 12)\ p_f = p_{wt}$$

und nach 8), 10) und 11):

für: $t > n$

$$13)\ P_f = s_{wt} \frac{P_{wn}}{s_{wn}} \left(1 + \alpha\ (t - n)\right)$$

für: $t < n$

$$14)\ P_f = s_{wt} \cdot \frac{P_{wn}}{s_{wn}} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\ (n - t)}$$

und man erhält dann:

aus I), 11) und 12):

$$\text{VII)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ V = \frac{P_{wt} - p_{wt}}{s_{wt}}$$

aus II), 11) und 12):

$$\text{VIII)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ S = P \frac{s_{wt}}{P_{wt} - p_{wt}}$$

und man hat für: $t > n$

aus III), 12) und 13):

$$\text{IX)} \ldots\ldots\ldots\ V = \frac{P_{wn}}{s_{wn}} \left(1 + \alpha\ (t - n)\right) - \frac{p_{wt}}{s_{wt}}$$

aus IV), 12) und 13):

$$\text{X)} \ldots\ldots S = P \frac{s_{wt}}{s_{wt} - \frac{P_{wn}}{s_{wn}}\Big(1 + \alpha\,(t - n)\Big) - p_{wt}}$$

und weiter für: $t < n$

aus V), 12) und 14):

$$\text{XI)} \ldots\ldots\ldots\ldots V = \frac{P_{wn}}{s_{wn}} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\,(n - t)} - \frac{p_{wt}}{s_{wt}}.$$

aus VI), 12) und 14):

$$\text{XII)} \ldots\ldots S = P \frac{s_{wt}}{s_{wt} - \frac{P_{wn}}{s_{wn}} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\,(n - t)} - p_{wt}}.$$

Die Formeln für flüssige Körper.

Es seien:

P = Absolutes Gewicht ⟩ des zu untersuchenden flüssigen Körpers,
S = Spezifisches Gewicht ⟩ mit welchem das kalibrierte Fläschchen vollständig angefüllt ist.

während sämtliche übrige Zeichen ihre frühere Bedeutung behalten, so ist:

$$15)\ S = \frac{P}{v_t} \qquad\qquad 16)\ v_t = \frac{P_{wt}}{s_{wt}}$$

und man erhält aus 15) und 16):

$$\text{XIII)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots S = P \frac{s_{wt}}{P_{wt}}$$

und man hat für: $t > n$

aus XIII) und 8):

$$\text{XIV)} \ldots\ldots\ldots\ldots S = P \frac{s_{wn}}{P_{wn}} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\,(t - n)}$$

und weiter für: $t < n$

aus XIII) und 10):

$$\text{XV)} \ldots\ldots\ldots\ldots S = P \frac{s_{wn}}{P_{wn}} \Big(1 + \alpha\,(n - t)\Big).$$

Reduktion des nach den voranstehenden Formeln bestimmten und berechneten Volumens und Spezifischen Gewichts auf eine Normaltemperatur.

Die sämtlichen voranstehenden Formeln geben das Volumen und Spezifische Gewicht für die während der Untersuchung herrschende Beobachtungstemperatur t; häufig wird die Reduktion beider auf eine Normaltemperatur erforderlich.

Es seien:

V_N = Volumen } des zu untersuchenden festen oder flüssigen Körpers bei der Normaltemperatur.
S_N = Spezifisches Gewicht }
N = Normaltemperatur, für welche die beiden voranstehenden Werte gelten.
β = Kubischer Ausdehnungskoeffizient des zu untersuchenden festen oder flüssigen Körpers für 1 ° C.

so ist für: $t > N$

XVI) .... $V_N = V \frac{1}{1 + \beta\,(t - N)}$

XVII) .... $S_N = S\left(1 + \beta\,(t - N)\right)$

und für: $t < N$

XVIII) .... $V_N = V\left(1 + \beta\,(N - t)\right)$

XIX) .... $S_N = S \frac{1}{1 + \beta\,(N - t)}$

Da die Differenz der Beobachtungstemperatur und Normaltemperatur in den meisten Fällen der chemischen Praxis nur innerhalb engerer Grenzen liegen wird, so erscheint hier die Annahme eines konstanten kubischen Ausdehnungskoeffizienten zulässig; sobald sich diese Differenz innerhalb weiterer Grenzen bewegt, oder ein höherer Grad von Genauigkeit in der Rechnung erforderlich wird, wird der Veränderlichkeit des kubischen Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur, sowohl hinsichtlich des Glases, als auch hinsichtlich des zu untersuchenden Körpers, Rechnung getragen werden müssen. Es erschien mir überflüssig und nicht zweckmäſsig, auf diese subtileren Korrektionen hier näher einzugehen.

Spezifisches Gewicht des Wassers bei Temperaturen von + 4 bis 30° C.; Mittel aus den Bestimmungen von Hallstroem, Jolly, Kopp, Matthiessen und Pierre.

(Kohlrausch, *Praktische Physik*. 1872. 202.)

° C.	Spezifisches Gewicht.	
4	1,00000	
		— 1
5	0,99999	
		— 2
6	0,99997	
		— 3
7	0,99994	
		— 6
8	0,99988	

9	—	—	0,99982	— 6
10	—	—	0,99974	— 8
11	—	—	0,99965	— 9
12	—	—	0,99955	— 10
13	—	—	0,99943	— 12
14	—	—	0,99930	— 13
15	—	—	0,99915	— 15
16	—	—	0,99900	— 15
17	—	—	0,99884	— 16
18	—	—	0,99866	— 18
19	—	—	0,99847	— 19
20	—	—	0,99827	— 20
21	—	—	0,99806	— 21
22	—	—	0,99785	— 21
23	—	—	0,99762	— 23
24	—	—	0,99738	— 24
25	—	—	0,99714	— 24
26	—	—	0,99689	— 25
27	—	—	0,99662	— 27
28	—	—	0,99635	— 27
29	—	—	0,99607	— 28
30	—	—	0,99579	— 28

Stettin. R. Bensemann.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Luftanalyse nach einem neuen Prinzip, von Otto Pettersson. Der bei dieser Analysenart zu verwendende Apparat (s. Fig. 4 in vor. Nr.) besteht aus einer Pipette *A* mit Skalenrohr, die oben mit 2 Reservoirs verbunden ist, von denen eines mit Glaswolle und Phosphorsäureanhydrid (*B*), das andre *C* mit Glaswolle und Natronkalk gefüllt ist. Diese 3 Gefäfse befinden sich in einem Gefäfs mit Wasser, welches durch einen Rührer in gleichmäfsiger aber nicht konstanter Temperatur erhalten wird. Die Luft wird aus dem Zimmer oder durch eine ins

Freie führende Glasröhre, die mit dem oberen Ende von A verbunden ist, geschöpft und dadurch eingeführt, dafs man aus A das Quecksilber bis zum untersten 0-Punkt der Skala ablaufen läfst, dann schliefst man den Hahn λ und reguliert den Quecksilberstand mit der Schraube f, die mittels einer Messingplatte auf das Skalenrohr mit dem Hahn λ verbindende Schlauchstück drückt. Bei annähernd richtiger Einstellung des Quecksilbers genügt eine geringe Drehung von f zur richtigen Einstellung. Das Schlauchstück mufs möglichst dick sein und wird noch mit starker Seide umwickelt, damit es den hohen Druck aushalten kann. Nachdem A mit Luft gefüllt ist, werden δ, ε, α, β geöffnet, damit überall der gleiche Druck ist, und das den Apparat umgebende Wasser zur Erzielung einer gleichförmigen Temperatur gerührt, dann nimmt der kleine Tropfen x der Sperrflüssigkeit im Differentialmanometer von selbst eine Ruhelage ein, die genau mit der Lupe an einer Skala abgelesen werden mufs. Dann werden γ, δ, β geschlossen, ε bleibt offen, λ wird geöffnet und durch Heben des Quecksilberreservoirs A mit Quecksilber gefüllt und die Luft nach B geführt, wo sich vorher trockene Luft befindet. Das Quecksilberreservoir mufs daher wegen des hohen Druckes sehr hoch gehoben werden, um das Quecksilber bis zur T-förmigen Teilung zu heben. Man läfst die Luft nun 10—20 Min. mit dem Phosphorsäureanhydrid in Berührung, damit alle Feuchtigkeit absorbiert werde, führt die Luft nach A zurück, mifst das Volumen der Kontrolle halber wieder nach B zurück. Die Kohlensäureabsorption wird in ganz ähnlicher Weise in C bewirkt, indem ε, α geschlossen, δ geöffnet wird, γ und μ bleiben immer geschlossen. Zur Absorption der Kohlensäure genügen 10 Min. Obwohl der Natronkalk für jedes aufgenommene Molekül CO_2 ein Molekül H_2O verliert, zeigte sich doch die Luft nach der Kohlensäureabsorption vollkommen trocken und fand nur bei wenig Versuchen beim Führen nach B und zurück eine Verminderung des Volumens um 0,003 bis 0,004 p. z. statt. Der Natronkalk wird scharf getrocknet und erhitzt, und ist die Menge der zu absorbierenden Kohlensäure gegenüber der des Natronkalkes gering. Es dürfte sich aber jedenfalls empfehlen demselben noch gebrannten Kalk beizumengen, da er ja nicht überall von gleicher Beschaffenheit ist. Das Messen und Einstellen der Gasvolumina geschieht bei dieser Methode direkt, nach jeder Absorption ohne Rücksicht auf eine Änderung von Temperatur und Druck, da die äufsere Luft ohne jeden Einflufs ist, indem γ und μ immer geschlossen bleiben. Die Temperatur in A, B und C ist infolge des Rührens gleich; sie ändert sich zwar fortwährend, aber langsam, und damit steigt und sinkt der Druck in A, B uud C gleich viel. Je 2 dieser Gefäfse kommunizieren immer miteinander, z. B. bei der Wasserbestimmung A und B durch ε, C ist durch δ abgeschlofsen. Es werden die nötigen Operationen mit der Luft in A resp. B ausgeführt und nach dem Zurückbringen nach A das Niveau des absperrenden Quecksilbers nach dem Augenmafs annähernd eingestellt, dann wird β geöffnet, und bewegt sich nun der Index x des Manometers nach rechts oder links, je nachdem das Quecksilber zu hoch oder zu niedrig gestellt wurde;

λ wird nun geschlossen und durch Drehen von f x an seinen alten Platz geführt. Nun ist der Druck in A und B identisch mit dem in C, da die in letzterem enthaltene Luft durch die offenen Hähne auf die andre Seite von x wirkt. Der Index x und ein Tropfen mit Indigo blau gefärbte Schwefelsäure, 3—4 mm lang, ist sehr empfindlich, und genügt eine geringe Drehung von f, um ihn um 1 mm zu bewegen. Durch die schwache Krümmung der Röhre sucht er von selbst seinen Ruhepunkt in der Mitte einzunehmen, die Röhre darf nicht zu eng sein. Wegen der grofsen Empfindlichkeit für Druckdifferenzem mufs man beim Öffnen von β und α vorsichtig sein und nicht beide gleichzeitig öffnen, sondern einen geschlossen halten, bis das Niveau im Skalenrohr annähernd richtig eingestellt ist. Die Luftprobe wird bei jeder Messung genau auf die Temperatur und den Druck gebracht, der im andren Teil des Systems herrscht. War erst z. B. die Temperatur t und der Druck p, und die Luft in C war in Ruhe und getrennt von A und B, und wird nach der Absorption die Luft in B und A durch f und x auf den Druck p, bei der Temperatur t, gebracht, so erfolgt die Bestimmung der Volumverminderung bei andrem Druck und andrer Temperatur, ist aber trotzdem ohne Korrektion richtig, denn wenn man die Temperatur t, auf die frühere t, und also auch den Druck auf den früheren p zurückführte, würde man keine Veränderung des Quecksilberniveaus oder des Index vornehmen müssen. A und B einer- und C anderseits, sowie die Luftmengen in denselben verändern ihr Volumen in demselben Verhältnis. Der Einflufs der Temperaturschwankungen auf beide von einander getrennte Luftvolumina kompensiert sich gegenseitig wegen der gleichförmigen Ausdehnung der Glasgefäfse und der trockenen Gase. Wenn der Index in die Ruhelage gebracht ist, und man überläfst den Apparat mit offenen Hähnen α und β (δ oder ε geschlossen) sich selbst, so bleibt der Index unbeweglich, wenn sich auch die Temperatur um zehntel Grade langsam ändert, erst bei gröfserer Änderung derselben zeigt der Index das Bestreben sich zu bewegen, was von der ungleichen Ausdehnung des Natronkalkes und Phosphorsäureanhydrides herrührt. Diese Fehlerquelle läfst sich nicht vermeiden und zeigt sich als geringere Unsicherheit bei längerer Ausdehnung des Experimentes. Für die Feuchtigkeitsbestimmung ist der Fehler nicht wichtig, für die Kohlensäurebestimmung könnte man ihn dadurch eliminieren, dafs man etwas Quecksilber in das Gefäfs B oder C treten läfst; dies wurde noch nicht versucht, weil folgendes Verfahren zum Ziele führt. Man bestimmt nach Feststellung des Volumens der getrockneten Luft nicht sogleich die Kohlensäure in demselben Volumen. Es steht nämlich bei der Wasserbestimmung das Quecksilber meist im weiteren Teil des Skalenrohres. Um nun nicht an demselben die Volumverminderung abzulesen, läfst man ein kleines Volumen trockene Luft durch g und B nach Öffnen von μ in A eintreten, bis das Quecksilber wieder beim unteren 0-Punkt steht, und sind nun wieder 100 ccm trockene Luft in der Pipette eingeschlossen; für einige Sekunden werden dann auch γ, α, ε, β geöffnet, damit auch die Luft in C

unter Atmosphärendruck kommt. Dann werden γ, α, ε, μ geschlossen, δ bleibt offen, und die Kohlensäureabsorption durchgeführt, und kann nun das Volumen wieder am engeren Teil des Skalenrohres abgelesen werden. Es ist gut, die Zimmertemperatur konstant zu erhalten (aber nicht das Wasser des Apparates durch Nachgießsen von kaltem resp. warmen Wasser). Für Untersuchung von Zimmerluft und hygrometrische Bestimmungen wurde der Apparat auch in kleinerem Format und tragbar hergestellt. *B* muſs vor Ausführung der Bestimmung mit derselben Art trockener Luft wie *A* gefüllt sein. Der Schlauch bei λ (Fig. 4) ist ein mit Kupferdraht umwickelter dickrandiger Kautschukschlauch. Die Angaben des Psychrometers stimmen im allgemeinen mit denen des neuen Apparates überein, wenn der Luftdruck nicht zu niedrig ist, wobei ersterer nicht genügt. Die Kohlensäurebestimmungen verglichen mit solchen nach der Methode von PETTENKOFER zeigen große Übereinstimmung. Der Apparat ist von FRANZ MÜLLER (Dr. GEISSLER Nachf.) in Bonn zu beziehen. (*Ztschft. f. anal. Chem.* 1886. **25.** 467.)

2. Nahrungs- und Genuſsmittel.

Gummi im Branntwein. In einem Branntwein wurde ein Bestandteil gefunden, der jedenfalls nicht zur Verbesserung des Geschmacks desselben beitrug und vielleicht häufiger vorkommt, als man meint. Ein zu untersuchender Branntwein wurde eingedampft und der Rückstand geglüht. Dabei zeigte sich ein so deutlicher und starker Geruch nach verbrennendem Gummi, daſs sich kaum bezweifeln läſst, daſs der Trockenrückstand teilweise aus Gummi bestand. Derselbe stammt jedenfalls aus Gummidichtungen am Brennaparat. Obgleich die Menge Gummi im Branntwein nur eine ganz minimale gewesen sein kann, so scheint es doch nicht ausgeschlossen, daſs auch noch so geringe Mengen den Geschmack ungünstig beeinflussen. Man muſs daher Gummidichtungen auf das sorgfältigste überall da vermeiden, wo sie mit Alkohol in Berührung kommen. (*Brennerei-Ztg.* 1886. Nr. 56.)

Apparat zur Bestimmung des Fuselöls, von H. HERZFELD. An ein cylindrisches Gefäſs von ca. 25 mm Breite und 60 mm Höhe schlieſst sich ein 10 mm weites Rohr. Das Gefäſs hält bis zu einer Marke im unteren Teil des Rohres 20 ccm. Das Rohr ist 200 mm lang und faſst 6 ccm. Eine auf dem Rohr angebrachte Teilung in $^1/_{20}$ ccm erlaubt $^1/_{20}$ ccm direkt abzulesen und, da jedes $^1/_{20}$ ccm noch die Länge von 1 mm besitzt, $^1/_{100}$ ccm bequem zu schätzen. An das Rohr schlieſst sich ein weiteres, birnenförmiges Gefäſs von 150 ccm Inhalt. — Der Apparat ist von der Firma Dr. ROB. MUENKE, Berlin angefertigt. — (*Brennerei-Ztg.* 1886. Nr. 56.)

7. Agrikulturchemie.

Über die Verwendung des Zuckers zu Mastzwecken, von PFEIFFER und LEHMANN. Der Plan der Fütterung ging dahin, der

Abteilung I ein kräftiges Mastfutter ohne Zucker, der Abteilung II dasselbe Futter, aber unter Zulage von Zucker und so viel Erdnufskuchen zu geben, dafs, entsprechend den im Zucker gelieferten N-freien Nährstoffen, auch Proteïn im Verhältnisse von 1 : 5 vorhanden war, und endlich der Abteilung III das gleiche Futter wie I zu geben, mit dem Unterschiede jedoch, dafs ein Teil der stickstofffreien Nährstoffe durch Zucker ersetzt wurde. Die zum Versuche benutzten Tiere waren möglichst gleichartige, zweijährige Hammel des südhannoverschen Landschlages, von denen das durchschnittliche Lebendgewicht sich belief in

Abteilung I auf 42,9 kg
„ II auf 43,5 „
„ III auf 41,2 „

Ohne auf die detaillierte Beschreibung des ganzen Versuches einzugehen, seien nur die wichtigsten Resultate desselben und in dieser Hinsicht zunächst bemerkt, dafs von der ursprünglich in Aussicht genommenen Ration ein wesentlicher Abzug gemacht werden mufste, weil die Tiere nur schwer zur Aufnahme des Zuckers zu bewegen waren und bedeutende Futterreste übrig liefsen. Die Lebendgewichtszunahme und der Futterverzehr beliefen sich während der 85-tägigen Dauer des Versuches pro Tag und Stück im Mittel auf folgende Werte:

	Abteil. I.	Abteil. II.	Abteil. III.
Lebendgewichtszunahme	136	137	136 g
Verzehrt:			
Schnitzel	837	733	622 g
Weizenschalen	306	124	96
Erdnufskuchen	116	175	211
Heu	180	150	171
Zucker, III. Produkt	—	209	—
Kristallzucker	—	—	235

Es geht schon aus diesen Zahlen hervor, dafs eine Beschleunigung resp. Beförderung der Mast durch die Zuckerbeigaben (Abteil. II u. III) in keiner Weise stattgefunden hat, dafs die Gewichtszunahme in allen Abteilungen fast völlig gleich gewesen ist. Allerdings war das Verhältnis des Lebend- zum Schlachtgewichte bei den Zuckerhammeln ein etwas günstigeres; jedoch ergaben sich so unerhebliche Differenzen, dafs dieselben kaum in Betracht kommen können, um so mehr, als der Landwirt nur das Lebendgewicht verkauft, also fast nur dieses für ihn von Wert ist.

Endlich erscheint es noch interessant, auf die Rentabilität der Mast bei den verschiedenen Abteilungen einzugehen. Wenn man einen Preis rechnet von:

9 M. für 100 kg Weizenschalen
15 „ „ 100 „ Erdnufskuchen
5 „ „ 100 „ Wiesenheu
60 Pf. „ 100 „ frische Schnitzel
510 „ „ 100 „ getrocknete Schnitzel
60 M. „ 100 „ Lebendgewicht,

so ergibt sich z. B. für Abteilung I folgende Rechnung. Es sind während der Dauer der Mast (85 Tage) pro Stück verzehrt:

71,139 kg	Schnitzel	à 5,1 Pf.	= 3,62 M.
26,013 „	Weizenschalen	à 9 „	= 2,34 „
9,898 „	Erdnufskuchen	à 15 „	= 1,48 „
15,259 „	Heu	à 5 „	= 0,76 „
		Im ganzen	= 8,21 M.

Produziert sind 11,543 kg Lebendgewicht à 60 Pf. = 6,93 M., so dafs ein Defizit von 1,28 M. bleibt, oder wie man sagt, der von dem Tiere in der genannten Zeit erzeugte Dünger (abgesehen von den Kosten für den Stall, Wartung etc.) 1,28 M. kostet. Die Verf. weisen jedoch mit vollem Rechte darauf hin, dafs eine solche Art der Rentabilitätsberechnung, namentlich um einen Vergleich mit den Zuckerabteilungen in dieser Richtung anzustellen, verkehrt sei, weil bei einer Änderung des Preises für die oder für eines der neben dem Zucker gereichten Futtermittel sich auch das Ergebnis zu gunsten oder ungunsten des Zuckers und seiner Fütterung ändern müsse.

Weit richtiger ist es, man stellt die Produktionskosten von 1 kg Lebendgewicht für die drei Abteilungen fest und vergleicht diese miteinander.

So haben in Abteilung I 11,543 kg Lebendgewicht einen Kostenaufwand von 8,21 M. verursacht, 1 kg hat also 0,711 M. zu produzieren gekostet. In der Abteilung II beläuft sich der Wert der Schnitzel, der Weizenschalen und des Heues auf 7,0 M., derjenige des Zuckers, 17,767 kg II. Produkt à 15,1 Pf., auf 2,68 M., der Wert der Gesamtration auf 9,68 M. Diese haben 11,678 kg Lebendgewicht erzeugt, so dafs 1 kg desselben 0,829 M., also mehr als in der I. Abteilung, gekostet hat. Bei Abteilung III stellen sich die Kosten des Verzehres auf 6,84 M., mit Zucker auf 10,43 M.; da dieselben 11,566 kg Lebendgewicht entsprechen, so kostet 1 kg desselben 0,902 M.

Auch nach einer andren Art der Berechnung ergibt sich, dafs die Verwertung des Zuckers bei der Hammelmast eine geringere ist, als dem gegenwärtigen niedrigen Preise entspricht. In Abteilung I (ohne Zucker) hat die Erzeugung von 1 kg Lebendgewicht gekostet 0,711 M.; die 11,678 kg Lebendgewicht der Abteilung II (mit Zucker III. Produkt) können sich demnach belaufen auf 8,30 M. Schnitzel, Weizenschalen, Erdnufskuchen und Heu (s. oben) kosten 7,00 M., so dafs für 17,867 kg Zucker III. Produkt 1,30 M. (7 + 1,30 = 8,30 M.), oder für 100 kg 7,32 bleiben. Der Marktpreis dieses Zuckers ist gegenwärtig aber, nach Abzug der Steuer, 15,12 M., also mehr wie doppelt so hoch, als die Verwertung durch Fütterung. Die Verf. resümieren die Resultate ihrer Versuche in folgendem Schlufssatze:

Auch bei den bisherigen niedrigsten Zuckerpreisen kann für jetzt an eine vorteilhafte Verwertung des von der Steuer befreiten Zuckers durch Masthammel nicht gedacht werden. (*Landw. Post.* 1886. 157. — *Chem. Centralbl.* 1886. 47. 877.)

Litteratur.

Fr. Mohr's *Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode*, neu bearbeitet von A. Classen. 6. Auflage. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn. 1886.

Bei Besprechung dieses Werkes in Nr. 49. 1886. S. 664 des *Rep.* ist die von Classen gewählte Form für die Erklärung des Begriffs Äquivalent ausgelassen worden. Da diese Form eine sehr präzise und klar gefaſste ist, so holen wir dieselbe hiermit nach:

Als Äquivalent in Grammen ist diejenige Menge eines Körpers zu verstehen, welche ein Gramm Wasserstoff entweder austauscht, ersetzt oder bindet oder überhaupt, mittelbar oder unmittelbar, in chemische Reaktion bringt. Enthält die Flüssigkeit 1 zehntel Äquivalent oder 1 hundertstel Äquivalent gelöst, so nennt man dieselbe zehntel- oder hundertnormal."

Untersuchungen über das Atomgewicht des Goldes, von Dr. Gerhard Krüss. München, M. Riegersche Universitätsbuchhandlung (Gustav Himmer). 1886.

Nach einer historischen Übersicht über die bis jetzt bekannten Arbeiten, um das Atomgewicht des Goldes festzustellen, kommt der Verfasser dieser interessanten Arbeit zu dem Resultat, daſs das Vorhandensein des purpurnen Goldoxydes, des Goldhyperoxydes und der Goldsäure nicht nachzuweisen sei. Es existieren nur drei Oxydationsstufen des Goldes, das Auro-Oxyd (Au_2O), Auro-Auri-Oxyd (Au_2O_2) und das Aurioxyd (Au_2O_3). Das Gold steht demnach im periodischen System zwischen den Elementen Quecksilber und Platin, wie es die Theorie verlangt. Aus den Analysen der verschiedenen Goldverbindungen ergibt sich das Atomgewicht zu 196,64; legt man allen Rechnungen für Sauerstoff den Wert 16 zu Grunde, so resultiert für Gold das Atomgewicht 197,13.

Das ganze Werk ist mit groſsem Fleiſs durchgearbeitet und sind namentlich die historischen Beziehungen mit groſser Vollständigkeit berücksichtigt. Die Monographie verdient daher mit Recht einen Platz in jeder chemischen Bibliothek, indem sie nicht nur das Nachschlagen der betr. Spezialwerke überflüssig macht, sondern auch eine ganze Menge neuer Thatsachen bringt.

Gesetze, Verordnungen u. s. w.

Verordnung, betreffend den Verkehr mit Butter und Honig im Kanton Graubünden. § 1. Der Name Butter darf im Groſs- und Kleinhandel nur demjenigen frischen oder ausgeschmolzenen Fette beigelegt werden, welches ausschlieſslich aus Kuhmilch ohne Zusatz andrer Fette bereitet worden ist. § 2. Für die Bezeichnung von Produkten, welche aus andern tierischen oder pflanzlichen Fetten, oder aus Mischungen solcher Fette mit Kuhbutter für Genuſszwecke hergestellt sind, ist die Verwendung von Namen verboten, in denen das Wort „Butter" vorkommt, z. B. „Kunstbutter", „Kübelbutter", „Margarinbutter" u. s. f.). § 3. In den Verkaufslokalen sollen die Gefäſse, in denen die in § 2 genannten Produkte

aufbewahrt werden, deutlich und sichtbar die Aufschrift „Kochfett“ tragen. Dieselbe Bezeichnung sollen die betreffenden Fakturen und Frachtbriefe aufweisen. § 4. Als Honig darf nur das reine von den Bienen bereitete Naturprodukt verkauft werden. § 5. Die bisher unter Namen wie „Tafelhonig“, „Schweizerhonig“ u. s. w. im Handel gehenden Surrogate (meist aus Stärkezuckersirup oder aus Mischungen von solchem mit geringem Honig bestehend) dürfen nur unter ihrem wahren Namen, als Sirup u. s. w., nicht aber unter Bezeichnungen verkauft werden, in denen das Wort Honig vorkommt. § 6. Die Gefäfse, in denen diese Produkte in den Verkaufslokalen aufbewahrt werden, sollen deutlich sichtbar als Aufschrift die wahren Namen, als Sirup u. s. tragen; diese Bezeichnung soll auch auf den betreffenden Fakturen und Frachtbriefen angewendet werden. (*Industrieblätter*. 1886. Nr. 46. S. 365.)

Kleine Mitteilungen.

Über eine schädliche Krankheit des Kirschbaumes, v. B. Frank. Im Altenlande, einer Marschgegend an der Unterelbe zwischen Harburg und Stade, ist seit 7—8 Jahren unter den Süfskirschen eine Epidemie aufgetreten, welche die ganze Ernte vernichtete und dadurch die hauptsächlich von Obstbau sich nährende Bevölkerung sehr schädigte. Auf die Aufforderung des preufsischen Ministeriums für Landwirtschaft hin untersuchte B. Frank die Krankheit. Dieselbe erscheint Mitte Juni auf den Blättern, welche infolge dessen gelbe Flecke erhalten, die sich schnell ausbreiten. Schon im Sommer sind die Blätter gänzlich abgestorben, fallen aber nicht sogleich ab, sondern erhalten sich am Baume merkwürdiger Weise den ganzen Winter über bis zum Sommer des nächsten Jahres, in welchem die Krankheit die neue Blattgeneration ergreift. Die direkte Folge dieser Krankheit ist die Verkümmerung der Früchte und bei mehrjähriger Dauer ein allmähliches Absterben des ganzen Baumes. Frank fand auf den abgestorbenen Blättern im Winter in grofser Menge die kleinen Früchte eines Pilzes, der Gnomonia (Sphaeria) erythrostoma, welche zu der formenreichen Abteilung der einfachen Kernpilze gehört. Die rundlichen, schwärzlichen Früchte, welche aus den Blattgeweben mit kurzen Hälsen hervorragen, enthalten in schlauchförmigen Zellen (den sog. Asci) je 8 farblose Sporen. Durch einen eigenartigen Prozefs schleudert jeder Ascus seine Sporen aus der Frucht mehrere Zentimeter weit heraus und da dieselben mikroskopisch klein sind können sie auch durch Luftströmungen sehr leicht überallhin verbreitet werden. Die Reife und die daran sich anschliefsende Verbreitung der Sporen findet, im Frühjahr statt. Sie sind sofort keimfähig, so dafs, wenn man sie auf gesunde Kirschblätter ausstreut, sie einen Pilzfaden bilden, welcher die Blattepidermis durchbohrt und in das Innere der Zellen hineindringt, von dort dann weiter rapid sich im Blattgewebe verbreitend und das Absterben desselben veranlassend. Interessant ist, dafs der Pilz eine geschlechtliche Befruchtung zeigt, welche sonst bei nur wenigen Vertretern der Kernpilze bisher bekannt war. Es finden sich eine Anzahl weiblicher Organe mit haarförmigen Verlängerungen (Trichogynen), welche besonders aus den Spaltöffnungen des befallenen Blattes hervorragen und die durch kleine, rundliche, männliche Zellen, die sog. Spermatien, befruchtet werden. Die befruchteten weiblichen Organe entwickeln sich dann im Herbst und Winter zu den Pilzfrüchten. So liegt der Entwickelungsgang der Parasiten vollständig klar vor, und die vorläufig möglichen Verhaltungsmafsregeln, um seine Verbreitung zu verhindern, müssen darin bestehen, die am Baume sitzen bleibenden Blätter, welche die Pilzfrüchte enthalten, und von welchen im Frühling die neue Infektion ausgeht, abzupflücken und zu vernichten. (*D. Naturf.* 1886. Nr. 46. 463.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 3. VII. Jahrgang. 22. Januar 1887.

Original-Abhandlungen.

Kleinere Mitteilungen aus dem Laboratorium der Bergakademie Leoben.

I. Erkennung und Bestimmung kleiner Mengen von Chromoxyd.

Schon die qualitative Trennung sehr kleiner Mengen von Chromoxyd von beträchtlichen Mengen von Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxydul ist mit Schwierigkeiten verknüpft, und das bei dem systematischen Gang der Analyse übliche Verfahren: Schmelzen der mit Ammoniak gefällten Oxyde mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, wird in manchen Fällen, wie bei der Nachweisung gröfserer Spuren von Chrom in manchen Mineralien, Schlacken etc. nicht immer sicher zum Ziele führen.

In diesen Fällen verfährt man viel sicherer, wenn man die Lösung, welche die obengenannten Oxyde eventuell neben den Basen der alkalischen Erden enthält, in eine heifse mit Chamäleon versetzte Natriumkarbonatlösung einfliefsen läfst, die Flüssigkeit noch einige Minuten kocht, durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol das überschüssige Permanganat zu Mangansuperoxyd reduziert und nun filtriert. Eisenoyxd, Thonerde, Mangan, sowie die alkalischen Erden werden hierbei ausgefällt, während das Chromoxyd beim Einfliefsen in die heifse alkalische Chamäleonlösung sofort in Chromat überführt wird, das sich im Filtrat vorfindet. Bei einigermafsen erheblichen Mengen Chrom ist letzteres deutlich gelblich gefärbt; sollte die Färbung jedoch kaum wahrnehmbar sein und die Flüssigkeit als farblos erscheinen, so dampft man das Filtrat etwas ein, säuert es mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure an und betupft damit ein Stückchen Stärke, das vorher mit einer frisch bereiteten Jodkaliumlösung etwas befeuchtet wurde; eine eintretende deutliche Violettfärbung des Stärkekornes läfst die vorhandene Chromsäure erkennen, welche selbst in sehr verdünnter Lösung Jodwasserstoff-

säure zersetzt. War das Filtrat einigermaſsen erkennbar gelblich gefärbt, so gibt es unmittelbar mit Salzsäure angesäuert nach dem Zufügen von etwas Schwefelkohlenstoff die bekannte Jodreaktion. Diese Reaktionen sind noch empfindlicher, als die bekannte Bildung der Überchromsäure mittels Wasserstoffsuperoxyd, welches Reagens doch nicht in allen Laboratorien immer vorrätig gehalten wird. Zur quantitativen Bestimmung sehr kleiner Mengen von Chromoxyd verfährt man ganz in derselben Weise, nur läſst man die chromhaltige Lösung in die heiſse alkalische Chamäleonlösung aus einer Pipette langsam eintröpfeln und erhitzt alsdann die Flüssigkeit noch durch etwa 10 Minuten. Das chromathaltige Filtrat wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol[1] und das Chromoxyd in einer Porzellanschale in bekannter Weise mit etwas Schwefelammonium gefällt.

Auf die beschriebene Weise lieſs sich in Mischungen von 50 ccm Eisenchloridlösung, von denen 1 ccm 0,0050 Fe = 0,00714 Fe_2O_3 entsprach, 50 ccm Alaunlösung (1 ccm = 0,0068 Al_2O_3) und 1 ccm Chromchloridlösung (1 ccm = 0,0018 Cr) der Chromgehalt quantitativ bestimmen.

II. Zur Gehaltsbestimmung reicherer Kupfererze.

Bekanntlich pflegt man bei der noch immer gebräuchlichen volumetrischen Gehaltsbestimmung reicherer Kupfererze durch Titrierung der ammoniakalischen Kupferlösung mit Cyankalium wegen der mit Ammoniak unvollständigen Trennung des Eisens von Kupfer letzteres nach dem Vorschlage von Steinbeck[2] aus der Salpetersäure freien Lösung mit Zink herauszufällen. Das Lösen der Kupfererze und die nachherige Ausfällung des Kupfers mit Zink erfordert aber immerhin mehr Zeit, welche durch folgendes Verfahren abgekürzt werden kann.

Die feingeriebene Probe des Kupfererzes wird in einem Porzellantiegel mit dem doppelten Volumen Zinkstaub innigst gemischt und im dann bedeckten Tiegel durch 10 Minuten geglüht. Hierbei findet eine völlige Entschwefelung der Schwefelmetalle statt, deren Schwefel durch Zink gebunden wird und in der geglühten Probe nur als Schwefelzink vorhanden ist. Wird nun der Tiegelinhalt mit einem Überschuſs von verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. Schwefelsäure und 3—4 Tle. Wasser) in einem Bechergläschen gekocht, so löst sich sämtliches Schwefelzink und überschüssige Zink, sowie das durch Zink reduzierte oder entschwefelte Eisen auf, während das vorhandene Kupfer als solches eventuell neben Gangart und den andern durch Zink fällbaren Metallen zurückbleibt. Dem Kupferschwamm sind in der Regel kleine Mengen von Schwefelkupfer beigemengt, die durch die Einwirkung des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffes auf das ausgeschiedene Kupfer entstanden sind. Nach dem Auswaschen durch Dekantation mit heiſsem Wasser wird der Kupferschwamm in dem entsprechenden Quantum ver-

---

[1] Bei Anwendung von allerdings rascher reduzierend wirkenden schwefligsauren Alkalien ist die nachherige Fällung des Chromoxydes mit Ammoniak oder Schwefelammonium nicht vollständig in Übereinstimmung mit den Angaben in Rose-Finkener, *Handbuch der analyt. Chemie.*

[2] *Zeitschr. f. analyt. Ch.* **1869.** 8.

dünnter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen gelöst und von der Lösung eventuell nach dem vorherigen Abfiltrieren ungelöster Gangart aliquote Teile zur Titration verwendet.

III. Zur Trennung der Thonerde von Eisenoxyd nach Chancel.

Unter den wenigen zur unmittelbaren Trennung der Thonerde von Eisenoxyd vorgeschlagenen Methoden ist die von Chancel [1], Kochen der neutralisierten Lösung mit Natriumthiosulfat, wobei die Thonerde gemischt mit Schwefel herausfällt, entschieden die einfachste. Trotzdem wird sie in der analytischen Praxis äufserst selten angewendet, wohl gröfstenteils deshalb, weil sämtliche Methoden der direkten Bestimmung der Thonerde überhaupt an Genauigkeit und Einfachheit hinter der direkten mit der Tritrierung des Eisens verbundenen Bestimmung[2] zurückstehen.

Um jedoch über die Brauchbarkeit der besagten Methode einen Aufschlufs zu erhalten, haben wir folgende quantitative Versuche angestellt. Eine sehr verdünnte Alaunlösung, von der 30 ccm bei der Fällung mit Ammoniak in bekannter Weise a. 0,07680 und b. 0,0760 Al_2O_3 gaben, wurde in abgemessenen Mengen mit einer ganz neutralen Eisenchloridlösung (stets 25 ccm = 0,1785 Fe_2O_3) vermischt, auf 400 ccm noch mit Wasser verdünnt, die mit einem Überschufs von Natriumthiosulfat versetzte Flüssigkeit auf $^3/_4$—$^2/_3$ ihres Volumens kochend eingedampft und die ausgeschiedene Thonerde sofort abfiltriert. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten.

1. 30	ccm	Alaunlösung	enthaltend	0,0764	Al_2O_3 gaben	0,0730
2. „	„	„	„	„	„	0,0730
3. 40	„	„	„	0,1018	„ „	0,0984
4. „	„	„	„	„	„ „	0,0956
5. 50	„	„	„	0,1273	„ „	0,1220

Wie man sieht, war in allen diesen Fällen die Ausfällung der Thonerde keine vollständige. Die samt den Waschwässern bis über die Hälfte eingekochten Filtrate gaben jedoch hierbei weitere Ausscheidungen von Thonerde, welche bei den zwei letzteren Versuchen abfiltriert und bestimmt wurden, ergebend bei 4. 0,0072 und bei 5. 0,0068 Al_2O_3, welche Mengen zu den bei der ersten Ausscheidung erhaltenen dazuaddiert noch unerheblich gröfsere Quantitäten von Thonerde ergaben, als in den angewendeten Alaunlösungen enthalten waren. Es zeigte sich dies jedoch davon herrührend, dafs die mit viel Schwefel mitfallende Thonerde die letzten Mengen desselben selbst beim Glühen hartnäckig zurückhält und erst bei anhaltendem Glühen vor dem Gebläse vollständig abgibt. Die noch etwas Schwefel enthaltende Thonerde wird beim Glühen stark gelblich, fast wie Zinkoxyd gefärbt, und nach dem Erkalten wieder farblos. Ist sie ganz schwefelfrei, so wird sie auch beim Glühen nicht mehr gelblich gefärbt.

---

[1] Chancel, *Handwörterb. d. Ch.* I. 342, sowie Fresenius, *quant. An.* 6. Aufl. S. 577.
[2] Fresenius, *quantitative Analyse.* 6. Aufl. S. 587.

Aus dem Angeführten ergibt sich jedoch, daſs die Chancelsche Methode zur Trennung der Thonerde von Eisenoxyd hinreichend brauchbar ist unter Einhaltung folgender Bedingungen: Starke Verdünnung der vorliegenden Lösung der beiden Oxyde und Einkochen bis auf nahezu die Hälfte des Volumens. Abermaliges Einkochen der durch die Waschwässer entsprechend verdünnten Filtrate und Abfiltrieren der dabei sich noch ausscheidenden letzten Mengen von Thonerde, heftiges Glühen derselben vor dem Gebläse, bis sie sich in der Hitze nicht mehr gelblich färbt.

IV. Einige Anwendungen des Wasserstoffsuperoxydes.

Das Wasserstoffsuperoxyd hat in der analytischen Chemie bereits mehrfache Anwendung gefunden; daſs Mangan aus einer ammoniakalischen Lösung durch dasselbe vollständig gefällt werde, haben schon Hanofsky[1] und andre gefunden. Wir haben nun einige Versuche angestellt, um zu sehen, in wie weit diese Fällung auch bei gleichzeitiger Anwesenhenheit solcher Metalloxyde, welche bekanntermaſsen groſse Neigung haben, sich mit Mangansuperoxyd zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen, gewissermaſsen zur Scheidung des Mangans von diesen Metalloxyden anwendbar wären.

In 50 ccm einer Mangansulfatlösung, deren Mangangehalt 0,1335 Mn_3O_4 entsprach, wurden mit ungefähr den gleichen Volumen einer Zinksulfat, einer Nickelsulfat und einer Chlorcalciumlösung (von unbekanntem Gehalt) versetzt, sodann ammoniakalisch gemacht, unmittelbar mit einem Überschuſs von Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und einige Zeit gekocht, die Niederschläge rasch ausgewaschen und schlieſslich vor dem Gebläse geglüht. Es wurden erhalten[2]:

1. bei Zusatz von Zinksulfatlösung 0,1540 g
2. „ „ „ Chlorcalciumlösung 0,1475 „
3. „ „ „ Nickelsulfatlösung 0,1376 „

Die Niederschläge wurden wieder in Salzsäure gelöst und die ammoniakalisch gemachte Lösung abermals wie vorher mit Wasserstoffsuperoxyd gefällt und die Niederschläge nach dem Glühen gewogen, wobei resultierten:

bei 1. 0,1334 g
„ 2. 0,1467 „
„ 3. 0,1341 „

Aus diesen wenigen Versuchen lassen sich allerdings keine entscheidenden Schlüsse ziehen, doch dürften folgende Annahmen nicht unbegründet sein.

---

[1] Hanofsky. *Wagners Jahresber.* 1884. S. 418.

[2] Fällt man eine ammoniakalisch gemachte Manganlösung in der Kochhitze mit Wasserstoffsuperoxyd, so hat der Niederschlag in bezug auf die als Superoxyd vorhandene Manganmenge nach unsrer Untersuchung eine der Formel $MnO,5MnO_2$ entsprechende Zusammensetzung. Beim Erhitzen mittels des einfachen Bunsenbrenners wird der Gehalt an Superoxyd kleiner, aber nur durch anhaltendes heftiges Glühen vor dem Gebläse gelingt es, ihn schlieſslich in Mn_3O_4 zu überführen. Es ist deshalb zweckmäſsiger bei Fällungen oder Trennungen des Mangans mit Wasserstoffsuperoxyd den zuletzt enthaltenen Niederschlag nach Roses Methode in MnS zu überführen.

Aus der ammoniakalischen, Mangan und Zink enthaltenden Lösung läſst sich durch mehrmaliges Fällen mit Wasserstoffsuperoxyd Mangan von Zink trennen. Es scheint dies im Widerspruch zu der bekannten von VOLHARD gefundenen Thatsache zu stehen, nach welcher gelöstes Zinkoxyd die Fällung des Mangans als Superoxyd (durch Chamäleon) wesentlich begünstigt; dies geschieht jedoch, wie neuere Angaben erweisen, nur dann, wenn die Menge des gelösten Zinkes eine beträchtlich gröſsere ist als die des Magans.[1] Je zinkreicher daher die zu untersuchende Lösung ist, desto häufiger (3—4 mal) muſs die Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd wiederholt werden.

Zur Trennung dss Mangans vom Nickel in der angegebenen Weise wird in der Regel eine zweimalige Fällung mit Wasserstoffsuperoxyd schon hinreichen, hingegen scheint die Trennung des Mangans vom Kalk auf diese Art nicht bewirkt zu werden.

Gefälltes Kobaltoxydul wird durch akalische Wasserstoffsuperoxydlösung beim Erwärmen rasch in Sesquioxyd Co_2O_3 überführt, Nickeloxydul bleibt unverändert. Ammoniakalische Nickellösung bleibt beim Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd unverändert, ammoniakalische Kobaltlösung färbt sich hierbei tief braunrot. Säuert man die Lösung dann mit Salzsäure an und erhitzt, so fällt nahezu alles Kobalt als Roseokobaltiak heraus. Dieses Verhalten kann zum Zwecke eines Vorlesungsversuches behufs der Bildung von Roseokobaltiak als auch zur Darstellung reiner Kobaltpräparate aus Kobalt- und Nickel-haltigen Materialien benutzt werden.

Leoben, im November 1886.

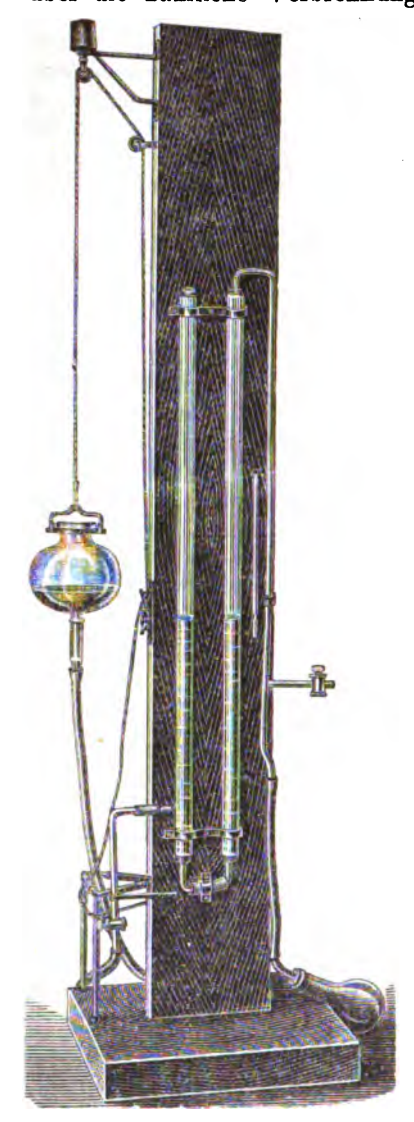
ED. DONATH und RUD. JELLER.

Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung mit Chromsäure.

In einer neulich erschienenen Nummer dieses Journals (1886. S. 31) beschreibt L. LEGLER eine Methode zur Bestimmung des Glycerins, die auf der Chromsäureverbrennung beruht. Indem er Kohlenoxyd als Bestandteil der entwickelten Gase erkennt, scheint es in so geringer Proportion vorhanden zu sein (0,2—0,3 p. z. des Gasvolumens nach des Verfassers Zahlen), daſs die Anwendung der Gewichtsbestimmung der entbundenen Gase immer noch zuverlässig erscheint. Der Verf. empfiehlt eigentlich die Verbrennung in dem WILLschen Kohlensäureapparat auszuführen und den Kohlenstoff einfach aus dem Verlust an CO_2 zu berech-

[1] Die Neigung des Manganoxyduls mit Mangansuperoxyd eine salzartige Verbindung zu bilden, scheint nach den mitgeteilten Erfahrungen über die Füllung mit Wasserstoffsuperoxyd und andern Thatsachen eine gröſsere zu sein als bei Zinkoxyd, und nur bei ganz beträchtlichem Überwiegen des letzteren in Lösung und Anwesenheit eines leicht zersetzbaren Oxydationsmittels (wie Chamäleon) wird diese Neigung vielleicht teilweise infolge der Massenwirkung des gelösten Zinkoxydes überwunden und sämtliches Mangan als Superoxyd in Verbindung mit Zinkoxyd gefällt.

nen. — Vor einem Jahr berichteten wir in *Chemical News* (**52.** 207) über die nämliche Verbrennung der Kohlehydrate, die wir aber, der gröſseren und schwankenden Verhältnisse von $CO : CO_2$ wegen gewichtsanalytisch unanwendbar fanden. Wir suchten deshalb die Bestimmung auf volumetrische Art zu erzielen, da, auf Grund des gleichen Volumens dieser Verbindungen, die Zusammensetzung der Verbrennungsgase in diesem Gebiet vernachlässigt werden kann.



Die Resultate, die wir in diesem vorläufigen Bericht mitteilten, wurden vermittelst des SCHEIBLERschen Apparats erhalten. Dieser ist aber zu gunsten des in der nachstehenden Skizze dargestellten Apparats bald aufgegeben worden. Denselben brauchen wir nicht näher zu beschreiben. Bei dieser Gelegenheit wollen wir nur bemerken, eingehendere Behandlung des Gegenstands uns noch eine Weile vorbehaltend, daſs die in diesem Apparate ausgeführte Verbrennung Resultate liefert, die an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen.

Eine Verbrennung von reinem Glycerin ergab folgende Zahlen:

Angewandte Menge 0,117.

Gasmenge auf 0°C. und 760 mm reduziert 84,4 ccm.

Daraus berechnet für $C_3H_5(OH)_3$ 39,1.

Kohlenstoff 38,7.

NB. Diejenigen, die das LUNGEsche Nitrometer besitzen, werden dasselbe bei Ausführung der Chromsäureverbrennungen ebenso anwendbar finden.

London *WC.*
4. New Court.

C. F. CROOS und E. J. BEVAN.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Studien über Diastase, von C. J. Lintner. In einer ausführlichen Arbeit bespricht Verf. die Gewinnung und Reindarstellung der Diastase, ihre chemische Zusammensetzung und Eigenschaften. Die Versuche zur Gewinnung der Diastase waren stets begleitet von einer quantitativen Prüfung der Wirksamkeit der Präparate, da die Intensität des Stärkeumwandlungsvermögens als ein wesentliches Kriterium anzusehen ist, einmal für den Wert der angewendeten Darstellungsmethode, dann auch für die Reinheit des Präparates. Zu diesem Zweck wurde die Methode Kjeldahls in folgender Weise vereinfacht:

Eine beliebige Quantität Prima-Kartoffelstärke wird mit 7,5 p. z. Salzzäure gemischt, so dafs die Säure über der Stärke steht. Nach siebentägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder dreitägigem Stehen bei 40° hat die Stärke ihre Fähigkeit, Kleister zu bilden, verloren. Die Struktur der Stärke ist — vereinzelte kleine Risse abgerechnet — unverändert geblieben. Man wäscht die Stärke durch Dekantieren mit kaltem Wasser aus, bis empfindliches Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr anzeigt, saugt das Wasser möglichst ab und trocknet die Stärke an der Luft. Man erhält so ein Präparat, das in heifsem Wasser leicht uud klar löslich ist. Zweiprozentige Lösungen bleiben einige Tage klar oder schwach opalisierend, trüben sich aber dann, was indessen, wenn sonst keine Veränderungen eingetreten sind, ihrer Verwendung zur Diastasebestimmung keinen Eintrag thut. Konzentriertere Lösungen (10 p. z.) gestehen beim Erkalten zu einer salbenartigen Masse. Fehlingsche Lösung wird in äufsert geringem Mafse reduziert, welcher Umstand bei der Verwendung der Stärke indessen nicht berücksichtigt zu werden braucht. 10proz. Salzsäure wirkt, nebenbei bemerkt, sofort verkleisternd auf die Stärke, und unterscheidet sich die Salzsäure hierdurch wesentlich von der Schwefelsäure, welche bei weitem nicht so energisch wirkt. Will man statt der Salzsäure zur Darstellung der löslichen Stärke Schwefelsäure verwenden, so hat man sich einer mindestens 15-proz. Säure zu bedienen und die Digestion stets bei 40° vorzunehmen.

Soll nun Malz auf seine Diastasewirkung geprüft werden, so extrahiert man 25 g Darrmalz, fein gemahlen, Grünmalz sorgfältig zerquetscht) mit 500 ccm Wasser 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Nach Kjeldahls Ermittelungen, die wiederholt bestätigt werden konnten, genügt ein sechsstündiges Extrahieren, um die Diastase völlig in Lösung zu bringen. Durch drei- bis viermaliges Aufgiefsen erhält man leicht ein klares Filtrat. Bei Grünmalz ist es zur Erreichung einer gröfsern Genauigkeit erforderlich, das Filtrat vor seiner Verwendung zur Analyse auf das doppelte seines Volumens zu verdünnen.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht dann in der Weise, dafs man in 10 Reagierröhrchen, die sich in einem zweckentsprechenden Halter befinden, je 10 ccm der Versuchsflüssigkeit — 2 g Stärke in

100 ccm Wasser — bringt; man läſst dann der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,3 u. s. w. bis 1,0 ccm Malzextrakt zufließen, schüttelt gut durch und läſst bei Zimmertemperatur die Diastase eine Stunde wirken. Nach Ablauf dieser Zeit gibt man in jedes Röhrchen 5 ccm Fehlingsche Lösung, schüttelt wieder gut durch und setzt den Halter mit den Röhrchen 10 Minuten in kochendes Wasser. Es läſst sich dann leicht jenes Röhrchen ermitteln, in welchem eben alles Kupferoxyd reduziert ist. Ist die Flüssigkeit in einem Röhrchen schwach blau gefärbt, in dem folgenden gelb, so liegt die gesuchte Diastasemenge in der Mitte. Soll die letztere genau ermittelt werden, so setzt man innerhalb der zuletzt gefundenen Grenzen einen neuen Versuch mit je 0,02 ccm Differenz an. Das Fermentativvermögen eines Malzauszuges kann man gleich 100 setzen, wenn 0,1 ccm eines Extraktes von 25 g Malz mit 500 ccm Wasser unter den oben angeführten Bedingungen 5 ccm Fehlingsche Lösung reduzieren. Selbstverständlich ist bei Prüfung von Malz stets eine Trockensubstanzbestimmung in demselben auszuführen und das Fermentativvermögen auf Trockensubstanz zu berechnen.

Zur Gewinnung der Diastase ist am besten Grünmalz aus Gerste geeignet, auch das Luftmalz ist hierzu gut verwendbar. Die bisher angewendeten Methoden zur Gewinnung der Diastase beruhen auf der Extraktion mit Wasser oder mit Glycerin. Aus dem wässerigen Extrakte wurde dann die Diastase entweder direkt durch Fällen mit Alkohol gewonnen oder nach Erwärmen auf 70°. Ebenso wurde die Diastase aus dem Glycerinextrakte durch Alkohol oder ein Gemisch von Alkohol und Äther gefällt. Hierbei ergab sich, daſs durch Erhitzen auf 70° eine sehr beträchtliche Schwächung der Diastase eintritt. Die wirksamste Diastase erhielt man in folgender Weise:

1 Tl. Gerstengrünmalz oder abgesiebtes Luftmalz wird mit 2—4 Teilen 20proz. Alkohol (der Alkoholzusatz gestattet eine längere Extraktion, da er eine sonst leicht eintretende Säuerung verhindert) 24 Stunden (oder länger) digeriert. Der abgesaugte Extrakt wird mit dem doppelten, höchstens $2^1/_2$fachen Volumen absolutem Alkohol gefällt. Es ist nicht gut, mehr Alkohol zur Fällung zu verwenden, da sonst nur noch schleimige Substanzen mit wenig Diastase gefällt werden. Etwas Diastase bleibt allerdings im Alkohol gelöst, aber so wenig, daſs deren Gewinnung nicht verlohnt. Der Niederschlag scheidet sich beim Umrühren in gelblich weiſsen Flocken ab, die sich rasch zu Boden setzen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird abgegossen. Den ersteren bringt man auf ein Filter, saugt den Alkohol möglichst rasch ab, bringt den Filterrückstand dann in eine Reibschale, um ihn mit absolutem Alkohol zu zerreiben, filtriert wieder unter Auswaschen mit absolutem Alkohol, zerreibt den Niederschlag mit Äther und bringt denselben nach dem Absaugen zum Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure. Die eben beschriebene gründliche Entwässerung mit Alkohol und Äther ist nötig, um die Diastase als lockeres, gelblichweiſses Pulver von kräftiger Wirksamkeit zu erhalten. War die Entwässerung mit Alkohol und Äther eine unvollkommene, so färbt sich das Präparat unter der Luftpumpe dunkel und nimmt eine hornartige Beschaffenheit an, wobei es an Wirksamkeit einbüſst.

Bei noch so langem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure hält die Diastase stets geringe Mengen von Alkohol zurück, die nur durch Trocknen bei 105° entfernt werden können. Da indessen hierdurch das Ferment an Wirksamkeit einbüfst, darf ein solches Trocknen nicht vorgenommen werden in der Probe, die zur Prüfung des Fermentativvermögens dient. Es haftet so der Bestimmung des Fermentativvermögens ein kleiner Fehler an, der indessen, wenn man lange genug im Vakuum stehen läfst, kaum von Belang ist.

Die gefällte Diastase dürfte als Reagens namentlich in Laboratorien, die sich mit Nahrungsmitteluntersuchungen befassen, mancherlei Verwendung finden, da sich ihre Wirksamkeit lange Zeit ungeschwächt erhält. Rechnet man 1 g Rohdiastase gleich dem Extrakte von 50 g diastasereichem Luftmalz oder Grünmalz (nach Erfahrungen entsprechen sich trotz des verschiedenen Wassergehaltes gleiche Teile Grünmalz und Luftmalz in ihrer Wirkung), so kann man einer energischen Stärkeumwandlung stets sicher sein.

Die gefällte Diastase wird nur schwer von Wasser benetzt, weshalb man sie vor ihrer Verwendung mit wenig Wasser in einem Reibschälchen sorgfältig anreiben mufs, wobei eine trübe Flüssigkeit resultiert.

Die Reinigung der Diastase durch Bleiessig ist zu verwerfen, da durch dieses Mittel die Diastase offenbar eine tiefergreifende Veränderung erfährt. Am besten gelingt es durch wiederholte Fällung mit Alkohol die fremdartigen Substanzen zu entfernen.

Am hartnäckigsten werden von der Diastase die Aschenbestandteile festgehalten. Frisch gefälltes Ferment enthielt 16 p. z. Asche, und nach sechsmaliger Fällung noch 10 p. z. Die Asche besteht fast ausschliefslich aus neutralem phosphorsauren Kalk. Es hat geradezu den Anschein, als ob die Diastase die Lösung dieses Salzes vermitteln würde, da sich in einer vollkommen klaren und neutralen Lösung so erhebliche Mengen von Calciumphosphat vorfinden.

Durch Dialyse konnte die Asche auf 5 p. z. reduziert werden und erwies sich nunmehr als reines neutrales Calciumphosphat.

Bemerkenswerte Beziehungen ergaben sich zwischen Stickstoffgehalt und Diastasewirkung der verschiedenen Präparate.

Ein aus Luftmalz erhaltenes Präparat hatte bei einem Stickstoffgehalt von 5,1 p. z. ein Fermentativvermögen = 24. Dasselbe nach zweimaliger Fällung hatte 7,5 p. z. N und F = 34,3.

Ein andres Präparat aus Luftmalz hatte nach sechsmaliger Fällung 8,89 p. z. N und ein Fermentativvermögen = 71.

Aus Grünmalz wurde ein Präparat erhalten, das bei 8,3 p. z. N ein Fermentativvermögen = 96 aufwies. Dasselbe noch zweimal gefällt, zeigte einen N-Gehalt von 9,06 p. z. und ein Fermentativvermögen = 100.

Das letzte Präparat endlich, der Dialyse unterworfen und von neuem gefällt, wies einen N-Gehalt von 9,9 p. z. auf, während das Fermentativvermögen gleich blieb. Die Erhöhung des N-Gehaltes er-

klärt sich im letzteren Falle aus der Verminderung des Aschengehaltes, der von 10,6 p. z. auf 4,79 p. z. herabging.

Die vorliegenden Zahlen beweisen nun einmal, dafs die Diastase ein N-haltiger Körper ist, dann, dafs das Fermentativvermögen der rohen Präparate um so höher ist, je N-reicher sie sind. Die erste Angabe von PAYEN und PERSOZ, die Diastase sei stickstofffrei, beruht somit auf einem Irrtum.

Die Zusammensetzung der Diastase weicht wesentlich von der der Eiweifskörper ab. Dieser Umstand gewinnt noch mehr an Interesse, wenn man die Analysen andrer Fermente heranzieht, die, wenn auch unter sich differierend, Mittelwerte ergaben, die gleichfalls denen der Eiweifskörper ferne liegen:

	C	H	N	S	
Diastase	46,66	7,35	10,42	1,12	LINTNER.
Pankreasferment	46,57	7,17	14,95	0,95	HÜFNER.
Invertin	43,9	8,4	9,5*	0,6	BARTH,*DONATH.
Emulsin	43,5	7,0	11,6	1,3	BULL.

Diese Zahlen sprechen dafür, dafs man in den chemischen Fermenten eine besondere Klasse von Proteïnsubstanzen vor sich hat; denn zu den Proteïnsubstanzen mufs man sie wohl rechnen, als solche charakterisieren sie sich, abgesehen von der Fermentwirkung, durch ihr ganzes chemisches und physikalisches Verhalten. Die Diastase gibt fast alle Reaktionen der Eiweifskörper; dagegen nicht die für das Pepton so überaus charakteristische Biuretreaktion. Eine Reaktion aber gibt die Diastase, die sonst kein Proteïnkörper zeigt, in ausgezeichneter Weise, das ist die Reaktion gegen Guajaktinktur und Wasserstoffsuperoxyd.

Was die Guajakreaktion betrifft, so wurde dieselbe bekanntlich zuerst von SCHÖNBEIN aufgefunden und als charakteristisch für Fermente überhaupt in Anspruch genommen. Derselbe bediente sich einer wässerigen Guajaklösung, resp. Emulsion. Bei den Versuchen des Verf. mit Diastase zeigte es sich aber, dafs die Reaktion weit empfindlicher wird, wenn man eine alkoholische Guajaklösung verwendet. Zur Bereitung der Tinktur werden ein paar Körnchen Guajakharz in einem Reagierröhrchen mit absolutem Alkohol übergossen; alsbald hat man eine Lösung von Guajakharz, die man zur Reaktion verwenden kann. Es empfiehlt sich, die Lösung jedesmal frisch zu bereiten, da dieselbe, längere Zeit aufbewahrt, ihre Empfindlichkeit verliert. Zu der Guajaklösung (nur 1—2 ccm sind erforderlich) setzt man einige Tropfen käufliches Wasserstoffhyperoxyd; entsteht hierdurch eine Trübung, so setzt man wieder so viel Alkohol zu, dafs dieselbe aufgehoben wird. In der so vorbereiteten Lösung entstand auf Zusatz eines Tropfens einer Diastaselösung (0,1 Diastase auf 200 ccm) stets eine intensive Blaufärbung und zwar momentan. Entscheidend und charakteristisch ist die Reaktion auch nur, wenn sie innerhalb weniger Minuten deutlich auftritt. Lösungen von Lab, Speichel, Pepsin, Invertin gaben unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion. Die Reaktion bleibt aus, wenn die Diastase kurze Zeit gekocht wurde oder ihr Säure oder Alkali zugesetzt wurde, also unter den gleichen Bedingungen, bei denen sie auch ihre

fermentativen Eigenschaften einbüfst. Mit der Guajakreaktion können die geringsten Mengen von Diastase nachgewiesen werden, so im Weichwasser von Gerste, Mais, Waizen etc. Der bei der Reaktion auftretende blaue Farbstoff ist löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, und kann durch diese Lösungsmittel der Alkohollösung leicht entzogen werden. Vielleicht verdanken — nebenbei bemerkt — gewisse Blumenfarbstoffe ähnlichen Vorgängen ihre Entstehung, wie sie bei der Guajakreaktion stattfinden.

Wenn die Diastase in ihrer Zusammensetzung von den Eiweifskörpern abweicht, so ist in ihren sonstigen Eigenschaften doch eine grofse Ähnlichkeit mit den letzteren zu konstatieren. Da die Diastase nun in gröfster Menge bei der Keimung entsteht, der Chemismus des Keimungsvorganges aber in gewisser Beziehung als ein Oxydationsprozefs zu verstehen ist, so liegt die Vermutung nahe, die schon Hüfner für die Entstehnng der Fermente überhaupt ausgesprochen hat, dafs die Diastase ein Oxydationsprodukt gewisser Proteïnstoffe darstellt. (*Journ. f. pr. Chemie.* 1886. 378.)

Die elektrolytische Wirkung des Arsenwasserstoffes im Marshschen Apparate, von C. H. Wolff. Der hierfür verwandte Apparat ist in allen seinen Teilen wiedergegeben; derselbe besteht aus:

1. Dem Entwickelungs- oder Zersetzungsrohr *C* nebst Stativ.
2. Dem Stative *D* für das Trockenrohr *d*.
3. Dem Verbrennungsofen *E* en miniature mit dreiflammiger Gaslampe und dem Glasrohre *f*.
4. Dem Wasserstoffentwickelungsapparate *A* mit Waschaufsatz *B*.

Zur nähern Beschreibung der einzelnen Teile übergehend, so besteht das Entwickelungsrohr *a* aus einem U-förmig gebogenen Glasrohre, in dessen beiden Schenkelwandungen die in Form dünner Platindrahtspiralen gefertigten Elektroden eingeschmolzen sind. Die Zuführung des Stromes findet durch Leitungsschnüre von den beiden isolierten Doppelklemmen im Dreifufse statt, in welche anderseits die Poldrähte der Batterie befestigt sind. In dem etwas bauchig erweiterten Teile des einen Schenkels ist das Trichterrohr *b* mit Dreiweghahn eingeschliffen, ferner seitlich angeblasen das Kugelrohr *o* mit eingezogener Spitze zur Weiterführung des Gases.

Der andre Schenkel ist durch den Hahn *c* mit doppelter Seitenbohrung verschlossen, welcher gestattet, das in diesem Schenkel entwickelte Gas entweder frei entweichen zu lassen oder aber zur Kompensierung der Druckverhältnisse nach dem teilweise mit Wasser angefüllten Glascylinder *g* zu leiten. Bei *m* kann nach beendigter Elektrolyse der Inhalt des Rohres *a* abgelassen und dieses durch Nachspülen mit Wasser bei *b* gereinigt werden.

In der mittleren federnden Säule des Statives *D* ist das rechteckige Messingstück mit Korkeinlage und übergreifender Klammer in der Höhe verstellbar und trägt das Trockenrohr *d*. Zwei Füfse des kleinen Dreifufses tragen ebenfalls isolierte Klemmen, um das Stativ als Träger anderweiter elektrolytischer Zersetzungsrohre zweckmäfsig verwenden zu

können; der dritte Fuſs hat ähnlich wie die Mittelsäule einen in der Höhe verstellbaren kleinen runden Tisch als Träger des mit Silbernitratlösug angefüllten Reagensglases *h*. Das zur Hälfte mit Ätzkali, zur andren Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte Trockenrohr *d* kann in der bekannten Weise durch die eingeschliffenen Glasstöpsel geschlossen werden; der Hahn *e* ermöglicht durch Drehung um 180° das Gas anstatt nach *f* durch das seitliche Rohr in die Silbernitratlösung zu leiten.

Der kleine, nach Art der Verbrennungsöfen aus starkem Eisenblech gefertigte Ofen *E* ist im Innern mit Asbestpappe ausgekleidet, der obere Teil ist hinten mit Scharnier versehen und zum Aufklappen. Das aus sehr schwer schmelzbarem arsenfreiem Glase bestehende Glasrohr *f* ruht im Innern des Ofens auf drei ausgespannten Platindrähten und ist an den Stellen, wo es auf den Platindrähten aufliegt, zur Verhütung des Einschmelzens derselben, zweimal mit schmalen Streifen unechtem Blatt- oder Rauschgold umwickelt, eine Vorsichtsmaſsregel, die sich bei den zahlreich angestellten Versuchen vorzüglich bewährt hat. Der verengte, ausgezogene Teil des Glasrohres mit der nach oben gebogenen Spitze *n* ragt aus der Seitenwand des Ofens eben heraus. Die Erhitzung des Rohres geschieht durch den dreiflammigen Gasbrenner mit gleichzeitiger Regulierung des Luft- und des Gaszutrittes; zur Ausbreitung der Flamme tragen die einzelnen Rohre oben flache Aufsätze. Das Glasrohr wird dadurch in einer Länge von 14 cm gleichmäſsig zur hellen Rotglut erhitzt.

Der mit reinstem granulierten, platinierten Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure beschickte Entwickelungsapparat *A* dient dazu, um durch einen raschen Strom von reinem Wasserstoff sämtliche Luft vor Beginn des eigentlichen Versuches aus dem Apparate zu entfernen, desgleichen zur Vermehrung des Gasstromes, wenn so reichlich Arsen vorhanden, daſs das bei *n* angezündete Gas Flecke auf Porzellan erzeugt. Der Aufsatz *B* kann mit saurer Silbernitratlösung als Waschflüssigkeit gefüllt werden, indessen ist dies bei Anwendung reinster Materialien kaum nötig, da es sich immer nur um die kleine, den ganzen Apparat erfüllende Menge Wasserstoff handelt, die alsbald nach der Schliessung des Stromes durch das sich elektrolytisch entwickelnde Wasserstoffgas verdrängt wird.

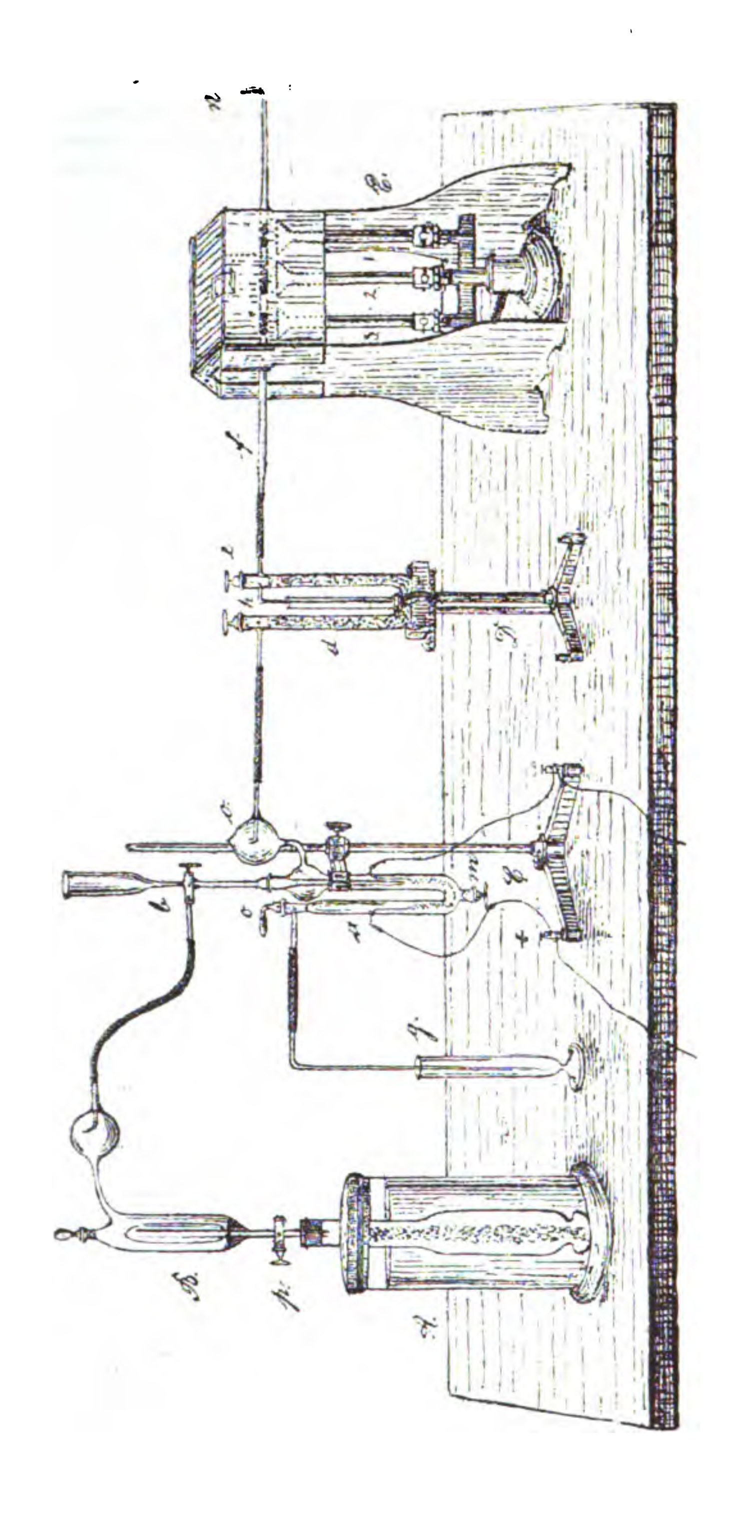
Wenngleich C. Olschewski gezeigt hat, daſs es bei genügender Kleinheit der Elektroden, also Dichte des Stromes, auch gelingt, Arsensäure elektrolytisch in H_3As zu zerlegen und so in kleinsten Mengen nachzuweisen, so hält Verf. es doch für richtiger, zumal es wenig Mühe macht, etwa vorhandenes Arsen in der zu prüfenden, genügend vorbereiteten Flüssigkeit vorher in arsenige Säure umzuwandeln. Wenn Verf. von genügend vorbereiteter Flüssigkeit redet, so folgt er hier dem vortrefflichen von Otto empfohlenen Gange und meint damit die in der 6. Auflage seiner *Anleitung zur Ausmittelung der Gifte*. 2. Hälfte. S. 166 mit *β* bezeichnete Flüssigkeit, in welcher etwa vorhandene Arsensäure vorher durch Zusatz von etwas schwefliger Säure und nachherigem Entfernen des Überschusses in arsenige Säure umgewandelt worden ist.

In der vorstehend beschriebenen Weise zusammengestellt, wird nun zur Anstellung der Versuche folgendermaſsen verfahren:

In das Zersetzungsrohr *a* wird zunächst bis circa zur oberen Höhe der Spirale reine verdünnte Schwefelsäure (1 Gewichtsteil Schwefelsäure, 5 Gewichtsteile Wasser) gegeben, es genügen dazu 8—10 ccm, der Dreiweghahn wird so gestellt, daſs das in *A* nach Öffnung von *p* sich entwickelnde Wasserstoffgas in das Zersetzungsrohr eintreten kann und alsbald alle Luft aus dem Apparat vertreibt. Sowie das Gas bei *n* angezündet ruhig brennt, schlieſst man die Leitung zur Batterie, sowie den Hahn *p* des Wasserstoffentwickelungsapparates und entzündet zunächst Brenner 1 und 2 der Lampe. Hahn *c* ist so gestellt, daſs das in diesem Schenkel sich entwickelnde Sauerstoffgas frei entweichen kann. In *b* gieſst man jetzt einen aliquoten Teil der Flüssigkeit *β* und läſst diese tropfenweise durch behutsames Öffnen des Dreiweghahnes nach *a* zu der in lebhafter Gasentwickelung befindlichen verdünnten Schwefelsäure flieſsen. Je nach der vorhandenen Arsenmenge beginnt alsbald oder bei minimalen Mengen in längstens 10 Minuten die Ablagerung des Arsens als Spiegel in dem verengten Teil des Reduktionsrohres, während bei völliger Abwesenheit desselben in *β* selbst nach stundenlang fortgesetzter Elektrolyse selbstverständlich nicht der geringste Anflug eines Spiegels erfolgen kann.

Wurde alsbald ein gröſserer Spiegel erhalten, so entzündet man, wie vor Beendigung jedes Versuches, noch Brenner 3, um auch das vor der glühenden Röhre sich abgeschiedene Arsen in den ausgezogenen Teil des Reduktionsrohres zu treiben, löscht dann die Lampe aus, verstärkt den Gasstrom durch vorsichtiges Öffnen von *p*, zündet das bei *n* austretende Gas an und versucht, Flecke auf Porzellanplatten zu erzielen. Sind diese zur Anstellung von Identitätsreaktionen in genügender Anzahl erzeugt, so wird *p* geschlossen, desgleichen Hahn *e* des Trockenrohres und der Strom unterbrochen. Sofort hört jegliche Gasentwickelung auf und kann jetzt das Reduktionsrohr *f* gegen ein neues zur Darstellung eines zweiten Spiegels ausgewechselt werden, worauf in derselben Weise, wie vordem, die Entwickelung wieder eingeleitet wird u. s. f. Sind eine genügende Anzahl von Spiegeln erhalten, so kann man den Rest des Gases zur Anstellung weiterer Identitätsreaktionen in die in *h* befindliche mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung leiten. Hahn *e* des Trockenrohres wird hierfür so gedreht, daſs dessen Bohrung mit *h* kommuniziert, sowie Hahn *c* mit *g*, wo hinein so viel Wasser gegeben zur Ausgleichung des Druckes, daſs keine Niveaudifferenz der verdünnten Schwefelsäure in den beiden Schenkeln von *a* statthat. Während der Elektrolyse der in *a* befindlichen Flüssigkeit findet eine bedeutende Erwärmung derselben statt, die man zweckmäſsig dadurch vermeidet, um nicht zu sehr mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas zu erhalten, daſs man den unteren Teil des Rohres, soweit dasselbe mit Flüssigkeit gefüllt ist, in ein Becherglas mit kaltem Wasser taucht.

Nach Beendigung des Versuches entleert man das Rohr *a* bei *m*, ohne den Apparat auseinanderzunehmen, spült mit Wasser durch das



Trichterrohr *b* nach und kann sofort zu einer zweiten Untersuchung schreiten. Selbstverständlich mufs auch hier, wie beim MARSHschen Apparat, der Inhalt des Trockenrohres von Zeit zu Zeit erneuert werden, eventuell dasselbe bei fortgesetzten, langandauernden Versuchen ein andres, frisch beschicktes ausgewechselt werden.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit des Nachweises des Arsens auf elektrolytischem Wege ist zu bemerken, dafs es jederzeit gelingt, 1/10, 1/20, 1/50 mg, ja 1/100 mg As_2O_3 — letztere Menge allerdings nur als schwacher Anflug — als Arsenspiegel zu erhalten, worauf die erhaltenen Arsenspiegel bei gleicher Stromstärke stets gleiche Intensität zeigen, so dafs man imstande ist, durch Vergleich mit aus bekannten Mengen Arsen hergestellten Spiegeln annähernd die unbekannten minimalen Mengen Arsen in einem Prüfungsobjekte aus dem erhaltenen Spiegel oder Anflug zu schätzen.

Als passende Stromquelle von genügender Intensität und Stärke dient eine Batterie von 6 Bunsenelementen oder dieser äquivalente Strom irgend einer andren konstanten Elektrizitätsquelle.

Der Apparat ist mit allem Zubehör mit und ohne Elemente resp. Wasserstoffentwickelungsapparat von A. KRÜSS, Hamburg, zu beziehen. (*Pharmac. Centralh.* 1886. 613.)

7. Agrikulturchemie.

Über Thomasschlackendünger, von ARTHUR HAUPT. Das Interesse, welches der Thomasschlackendünger in landwirtschaftlichen Kreisen erregt hat, ist Veranlassung für mehrere Landwirte gewesen, sich an die Redaktion der *Landw. Post* zwecks näherer Information über dieses Düngemittel zu wenden. Besonderes Interesse bietet, wie aus jenen Anfragen ersichtlich ist, die Art und Weise der Mischung des Thomasschlackenmehles mit Fäkaltorfdünger. N. KETT in Eltville verwendet zur Herstellung dieses Düngers fast ausschliefslich grobkörniges Thomasschlackenmehl, welches einen entsprechenden Phosphorsäuregehalt hat und sich in dem feuchten Torfdünger sehr gut, wenn auch erst im Boden auflöst, und weil dies dasjenige Mehl ist, welches, von dem feinen abgesiebt, doch bei billigeren Preisen dieselben Pflanzennährstoffe enthält, wie jenes. Das Verhältnis ist folgendes: Auf 100 Zentn. Torfdünger werden 20 Zentner Thomasschlackenmehl gerechnet, oder mit andern Worten: man fügt dem Torffäkaldünger 20 p.z. Thomasmehl zu. Fäkaltorfdünger mit diesem Prozentsatz letzteren Produktes versetzt, kostet per 200 Zentner ab Eltville 120 Mark. Grobes Thomasphosphatmehl wird mit 150 Mark für 200 Zentner bezahlt. Für gewöhnlichen Torfdünger, ohne diesen Zusatz, also nur mit Gips oder Superphosphat behandelt, stellt sich der Preis auf 100 Mark. Der Versandt dieser Düngemittel erfolgt in offenen Waggons, lose, ohne Säcke, verträgt mithin in bezug auf Güte und Billigkeit die weiteste Verfrachtung.

Während KETT Torfdünger und Thomasschlackenmehl vermischt, mengt der Amtmann SCHIRMER in Neuhaus letzteres Produkt mit Kainit. Auch er wandte diesen Dünger mit Erfolg bei Getreide und Wie-

sen an, und zwar gewöhnlich in gleichem Verhältnisse. In einigen Fällen gab er etwas Torfmull, allerdings nicht viel, etwa $2^{1}/_{2}$ p.z. zu, um das Ausstreuen zu erleichtern. Der Morgen Roggenfeld mit drei Zentnern Thomasschlackenmehl, Kainit und Torfmull gedüngt, ergab dasselbe Resultat wie ein Zentner Knochenmehl; dafs das erstere Düngemittel um etwa 30 p.z. billiger ist, dürfte hier schwer ins Gewicht fallen und zu seinen gunsten sprechen. Ähnlich verhält es sich bei Haferfeldern. Nicht allein war der Dünger auch hier bedeutend billiger, der Körnerertrag ein höherer, nein, die Stroherträge waren aufserordentlich hohe. Bei Düngung von Gerstenfeldern mit diesem Dünger mufsten die Resultate ebenfalls als tadellose, stellenweise als sehr gute bezeichnet werden. Nasse Wiesen, pro Morgen mit 2—3 Zentnern Kainit und dem gleichen Quantum Thomasschlackenmehl gedüngt, lieferten gute Erträge, besonders zeichneten sich die Gräser durch dunkleres, üppigeres Grün aus. Auf feuchten, moderigen Wiesen ist mehr Thomasschlackenmehl als Kainit zu streuen, auf trockenen, höher gelegenen mehr Kainit. Beim Düngen von Hülsenfrüchten empfiehlt es sich, das Thomasmehl dem Dünger einige Zeit vorher beizumischen, man wird dann stets gute Ernteresultate zu verzeichnen haben. (*Landw. Post*. 1886. 162—63. *Chem. Centralbl.* 1886. 912.)

Kleine Mitteilungen.

Ersatz für Kautschuk und Guttapercha, von Hang und Hoffmann. Enthaarte Häute werden in einem Papinschen Topfe mit 5 p. z. Glycerin digeriert. Die entstandene dicke zähe Masse wird mit der gleichen Menge Glycerin und $^{1}/_{12}$ ihres Gewichts an konzentrierter Kaliumbichromatlösung behandelt und dann in Formen gegossen, in denen die Masse unter Druck erkaltet. Dann läfst man dieselbe in einem dunklen Raum austrocknen. Das Erzeugnis widersteht der Hitze besser als Kautschuk. Durch Abänderung der Verhältnisse und verschiedene Zusätze kann die Masse sehr elastisch oder glashart, sowie wasserdicht gemacht werden. (*Chem. Industrie*. 1886. 219.)

Einwirkung des Schwefels der Steinkohlen auf die Dampfkessel. Durch die bei der Dampfkesselfeuerung sich entwickelnde schweflige Säure sollen nach Thiersch die äufseren Kesselwandungen stark angegriffen werden. Jeder Kesselbesitzer oder Betriebsleiter thut daher gut, sein Augenmerk nicht allein auf das Innere des Kessels, sondern auch auf die von den Feuergasen bestrichenen Aufsenwandungen derselben zu richten. Häufiges Abkehren der Kesselbleche mit Besen wird gröfseren Schaden verhüten, da der Rufs die schweflige Säure auffängt und festhält. Bei Einwirkung von Wasserdampf kann sich dann Schwefelsäure bilden, welche die Kesselbleche zerstört. Aus diesem Grunde hält Thiersch es auch für sehr fehlerhaft, das Feuer aus dem Rost durch Aufschütten von Wasser löschen zu wollen, weil hierdurch gerade die vom Rufs absorbierte schweflige Säure sich in Schwefelsäure umsetzen und letztere dann über Nacht schädlich wirken kann. (*Metallarbeiter*. 1886. 385.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 4. VII. Jahrgang. 29. Januar 1887.

Original-Abhandlungen.

Über chemische Analysen verschiedener Getreidearten.

I.

Es dürfte dieses Thema für den Gewerbetreibenden bezüglich der Praxis von großer Wichtigkeit sein, sobald derselbe bei Zusatz der Kartoffelmaische diese wegen Erhöhung des Zuckergehaltes aus dem Gehalt an Stärkemehl in Betracht zieht. Die einzelnen Getreidearten haben bei Berücksichtigung des Stärkemehls einen durchaus verschiedenen Gehalt. Ziehen wir eine Parallele zwischen denselben, so ersehen wir sofort, welche durchaus bedeutende Differenzen sich bezugnehmend auf den Stärkemehlgehalt ergeben. Die älteren Chemiker als Berzelius, Hermbstädt, Vauquelin, Saussure, Einhof, Proust, Keller, Zenneck, haben im Vergleich mit den neuern Chemikern Märker, König, Wolff u. s. w. bei weitem andre Zahlen erhalten. Es würde nun die Frage immerhin entstehen, wodurch dürfte dies entstanden sein, da das eigentliche Resultat an Ausbeute des Spiritusertrages doch vor vierzig Jahren trotz der heute bedeutend bessern Apparate, wie überhaupt maschinellen Einrichtungen doch keine große Differenz in diesem Punkte ergibt. Lassen wir nur einige Beispiele von seiten verschiedener Herren Analytiker folgen:

Vauquelin über Weizen:

10,00 p. z.	Wasser	12,00 p. z.	Wasser
10,96 p. z.	Pflanzenleim	14,55 p. z.	Pflanzenleim
71,49 p. z.	Stärkemehl	56,50 p. z.	Stärkemehl
4,72 p. z.	Zucker	8,48 p. z.	Zucker
3,32 p. z.	Gummi	4,90 p. z.	Gummi
—	Kleie	2,30 p. z.	Kleie
100,49 p. z.		98,73 p. z.	

Berzelius (Bd. VII. Heft 5. p. 598) teilt mehrere Analysen über Weizen mit.

Saussure über Weizen:

	Weizen v. d. Keimen.	Weizen n. d. Keimen.	Nicht gekeimt. Weizen, der 6 Mon. ohne Luftzutritt unter Wasser lag.
Stärkemehl	73,72 p. z.	65,80 p. z.	61,81 p. z.
Gluten	11,75 p. z.	7,64 p. z.	0,81 p. z.
Dextrin	3,46 p. z.	7,91 p. z.	1,93 p. z.
Zucker	2,44 p. z.	5,07 p. z.	10,79 p. z.
Eiweifs	1,43 p. z.	2,67 p. z.	8,14 p. z.
Kleie	5,50 p. z.	5,60 p. z.	4,07 p. z.
	98,30 p. z.	94,69 p. z.	87,55 p. z.

Dietrich und König über Weizen:

	Mittel.	Minimum.	Maximum.
Wasser	13,15 p. z.	11,82 p. z.	14,60 p. z.
Stickstoffsubstanz	12,66 p. z.	10,91 p. z.	16,36 p. z.
Fett	1,55 p. z.	1,00 p. z.	2,24 p. z.
Stärke und sonstige	68,85 p. z.	60,20 p. z.	72,97 p. z.
Holzfaser	2,09 p. z.	1,33 p. z.	3,26 p. z.
Asche	1,69 p. z.	1,80 p. z.	2,00 p. z.
	99,99 p. z.	97,06 p. z.	111,43 p. z.

Nach Märker enthält der Weizen im Durchschnitt: 13,20 p. z. Proteïnstoffe, 1,60 p. z. Fett, 66,20 p. z. stickstofffreie Extraktivstoffe inklusive Stärkemehl, 64,00 p. z. Stärkemehl, 3,00 p. z. Holzfaser, 1,70 p. z. mittleren Aschengehalt.

Nach Keller senior über Weizen:

13,00 p. z.	Wasser
64,00 p. z.	Stärkemehl
7,70 p. z.	lösliche stickstofffreie Substanz
10,00 p. z.	unlösliche stickstoffhaltige Substanz (Kleber)
2,00 p. z.	lösliche stickstoffhaltige Substanz
1,80 p. z.	Cellulose
1,50 p. z.	Asche
100,00 p. z.	

Die Analysen von Gerste ergaben nach Einhoff, Proust, Hermbstädt, Keller, Lintner, Märker, v. Bibra u. s. w. folgende Resultate.

Einhoff erhielt in 100 p. z. Gerste:

67,25 p. z.	Stärkemehl
5,15 p. z.	Dextrinzucker
4,62 p. z.	Dextringummi
7,29 p. z.	Hordeïn
3,52 p. z.	Kleber
1,15 p. z.	Albumin
0,42 p. z.	phosphorsaurer Kalk
9,37 p. z.	Wasser
1,24 p. z.	Verlust b. d. Analyse
100,00 p. z.	

Keller senior in 100 p. z. Gerste:

48,33 p. z.	Stärkemehl
3,50 p. z.	Kleber
16,86 p. z.	Cellulose
1,50 p. z.	Eiweifs
5,57 p. z.	in Alkohol lösl. Subst.
2,78 p. z.	in Alkohol unlösl. Subst.
12,50 p. z.	Wasser
8,96 p. z.	Verlust
100,00 p. z.	

Proust analysierte aus 100 p. z. Gerstenmehl:

32 p. z.	Stärkemehl
5 p. z.	Dextrinzucker
4 p. z.	Dextringummi
55 p. z.	Hordeïn
3 p. z.	Kleber
1 p. z.	gelbes Harz
100 p. z.	

Hermbstädt:

60,50 p. z.	Stärkemehl
11,60 p. z.	Hülsen
4,90 p. z.	Kleber
0,30 p. z.	Albumin
4,70 p. z.	Zucker
4,50 p. z.	Gummi
0,30 p. z.	Öl
0,40 p. z.	lösl. phosphors. Salze
2,30 p. z.	sonstige Stoffe
100,00 p. z.	

Lintner:

63,40 p. z.	Stärkemehl
16,30 p. z.	Proteïn
6,60 p. z.	Dextrin
— p. z.	Zucker
3,10 p. z.	fette Öle
7,10 p. z.	Cellulose
2,40 p. z.	Asche
1,10 p. z.	sonstige Stoffe
100,00 p. z.	

Keller junior:

11,000 p. z.	Wasser
12,000 p. z.	Stickstoff
2,700 p. z.	Fett
66,400 p. z.	Stärkem. + Dextrin + Zucker
5,600 p. z.	Holzfaser
2,300 p. z.	Asche
100,000 p. z.	

Payen:

55,43 p. z.	Stärkemehl
13,96 p. z.	Gluten u. and. stickstoffhaltige Substanz
10,00 p. z.	Dextrin und gleichartige Substanzen
2,76 p. z.	Fett
4,75 p. z.	Cellulose
3,10 p. z.	Kieselerde, Phosphate v. Magnesia, v. Kalk. Lösl. Salze von Potasche, von Soda
10,00 p. z.	Wasser
100,00 p. z.	

Märker citiert folgende Analysen der Gerste:

14,01	15,60	12,00 p. z.	Wasser
1,20	1,63	1,74 p. z.	Albumin
3,60	3,18	4,12 p. z.	Pflanzenleim
1,34	0,92	0,66 p. z.	Carcin
8,25	7,25	8,32 p. z.	in Alkoh. mit Wasser unlösl. Stickstoffsubst.
6,33	6,74	6,89 p. z.	Gummi
3,04	3,20	1,90 p. z.	Zucker
2,23	2,17	2,96 p. z.	Fett
60,00	59,91	42,01 p. z.	Stärke
		19,40 p. z.	Cellulose.

Roggen.

Es ist die Roggenanalyse für den Hefefabrikanten von der größten Wichtigkeit, indem es nicht einerlei für denselben ist, ob der Roggen 55, 60 oder 65 p. z. Stärkemehl enthält. Man findet nun im allgemeinen sehr verschiedene Angaben über den Gehalt von Stärkemehl im Roggen, namentlich wegen der mehr oder geringern Güte des Bodens. Lassen wir nun die Angaben einzelner Roggensorten von verschiedenen Chemikern, als Einhoff, Keller, v. Wolff, Dietrich und König, Märker u. s. w. folgen.

Keller analysierte in 100 p. z.:

60,00 p. z.	Stärkemehl
8,25 p. z.	Kleber
11,83 p. z.	Cellulose
9,79 p. z.	Proteïn
4,33 p. z.	in Alkohol lösl. Subst.
1,90 p. z.	in Alkohol unlösl. Subst.
2,00 p. z.	Fett
1,90 p. z.	Asche
100,00 p. z.	

Einhoff erhielt aus 100 p. z. Roggenmehl folgendes Resultat:

61,07 p. z.	Stärkemehl
11,09 p. z.	Gummi
9,48 p. z.	Pflanzenleim
3,28 p. z.	Pflanzeneiweiß
3,28 p. z.	Schleimzucker
6,38 p. z.	Kleie
5,42 p. z.	Salze und Verluste
100,00 p. z.	

Dietrich und König:

Minimum.	Maximum.	
62,46 p. z.	66,90 p. z.	stickstofffreie Extraktivstoffe, Stärke, Dextrin
9,10 p. z.	17,36 p. z.	Rohproteïn
1,80 p. z.	3,50 p. z.	Holzfaser
0,90 p. z.	2,54 p. z.	Fett
1,40 p. z.	2,72 p. z.	Mineralstoffe
12,70 p. z.	18,30 p. z.	Wasser
88,36 p. z.	111,32 p. z.	

Die Bibrasche Analyse ist nach Märker folgende:

Mittelfranken. I.	Mittelfranken. II.	Unterfranken.	Klein.	
64,29 p. z.	69,23 p. z.	60,84 p. z.	28,53 p. z.	Stärke u. Cellul.
4,10 p. z.	6,32 p. z.	7,26 p. z.	21,09 p. z.	Stärke u. Cellul.
1,80 p. z.	2,51 p. z.	2,39 p. z.	10,40 p. z.	Gummi
7,36 p. z.	7,74 p. z.	7,37 p. z.	4,72 p. z.	Fett
0,90 p. z.	0,92 p. z.	0,81 p. z.	9,08 p. z.	in Wass. u. Alkoh. unlösl. Stickstoffe
1,92 p. z.	1,83 p. z.	1,73 p. z.		
1,57 p. z.	2,80 p. z.	2,80 p. z.	0,75 p. z.	Kasein
14,60 p. z.	14,53 p. z.	14,40 p. z.	6,11 p. z.	Pflanzenleim
96,54 p. z.	105,86 p. z.	97,60 p. z.	2,15 p. z.	Albumin
			15,32 p. z.	Wasser
			98,15 p. z.	

Payen:		Keller junior: Rheinischer Roggen.	
65,55 p. z.	Stärkemehl	10,000 p. z.	Wasser
13,50 p. z.	Gluten u. andre stickstoffhaltige Substanzen	13,500 p. z.	Stickstoff
12,00 p. z.	Dextrin u. gleichartige Substanzen	2,200 p. z.	Fett
2,15 p. z.	Fett	70,300 p. z.	Stärkemehl + Dextrin + Zucker
4,10 p. z.	Cellulose	2,400 p. z.	Holzfaser
2,60 p. z.	Kieselerde, Phosphate von Magnesia, v. Kalk. Lösliche Salze von Pottasche und Soda.	1,600 p. z.	Asche
99,90 p. z.		100,000 p. z.	

Mais.

Nach Durchsicht der verschiedenen Analysen von einzelnen Analytikern über den Gehalt an Stärkemehl im Mais findet man, dafs die Übereinstimmung bezüglich des Stärkegehaltes eine durchaus schwankende ist. Es ist richtig, dafs der ungarische, rumänische und amerikanische Mais in betreff des Gehaltes an Stärkemehl eine gewisse Verschiedenheit aufzuweisen hat, dies ist thatsächlich bewiesen. Führen wir mehrere Analysen an, als von Gorham, Bizco, Burger, Vauquelin, Keller, Märker, Payen.

Gorham:		Bizco:	
77,00 p. z.	Stärkemehl	80,920 p. z.	Stärkemehl
3,00 p. z.	Zeïn	3,025 p. z.	Zeïn
2,50 p. z.	Pflanzeneiweifs	2,498 p. z.	Pflanzeneiweifs
1,45 p. z.	Zucker	0,895 p. z.	Zucker
0,80 p. z.	Extraktivstoff	1,092 p. z.	Extraktivstoff
1,75 p. z.	Gummi	2,283 p. z.	gummiartige Subst.
1,50 p. z.	Kalksalze von Schwefel und Phosphorsäure	8,710 p. z.	Pflanzenfaser
3,00 p. z.	Pflanzenfaser	0,076 p. z.	Salze, freie Essigsäure, Verluste.
9,00 p. z.	Wasser		
100,00 p. z.		99,589 p. z.	

Hellriegel:		Märker:	
58,00 p. z.	Stärkemehl	65,00 p. z.	stickstofffreie Extraktivstoffe inklusive Stärkemehl
5,29 p. z.	Zuckerdextrin		
8,87 p. z.	Proteïnstoffe	10,60 p. z.	Porteïnstoffe
9,16 p. z.	Fett	6,80 p. z.	Fett
4,88 p. z.	Holzfaser	7,60 p. z.	Holzfaser
3,23 p. z.	Asche	1,30 p. z.	Aschengehalt
10,57 p. z.	Wasser	8,70 p. z.	Wasser
100,00 p. z.		100,00 p. z.	

Burger:

17,30 p. z.	Stärkemehl
29,30 p. z.	Kleber
01,00 p. z.	Eiweifsstoff
06,40 p. z.	} Hülsen
07,20 p. z.	} Hülsen
08,00 p. z.	Schleimzucker
02,20 p. z.	erdige Teile
28,60 p. z.	wässerige Feuchtigkeit
100,00 p. z.	

Vauquelin:

75,35 p. z.	Stärkemehl
4,50 p. z.	Zeïn (Maiskleber), Dextrinzucker
2,50 p. z.	Dextringummi
0,30 p. z.	Albumin
—	Extraktige Materie
—	kohlensaurer, schwefels., phosphorsaurer Kalk
—	Gummi (Gärungsstoff)
—	Gliadin
—	Fettes Ol
—	Salze
3,50 p. z.	Hülse
12,00 p. z.	Wasser
1,85 p. z.	Verlust
100,00 p. z.	

Keller senior:

64,50 p. z.	Stärkemehl u. Dextrin
8,90 p. z.	stickstoffhaltige Subst.
6,70 p. z.	Fette
1,40 p. z.	Salze
4,00 p. z.	Cellulose
13,50 p. z.	Wasser
100,00 p. z.	

Keller junior:

9,000 p. z.	Wasser
9,200 p. z.	Stickstoff
8,500 p. z.	Fett
65,200 p. z.	Stärkemehl + Dextrin + Zucker
5,600 p. z.	Holzfaser
2,500 p. z.	Asche
100,000 p. z.	

(Fortsetzung folgt.)

Wilhelm Keller.

Mitteilung aus Schmitts Laboratorium in Wiesbaden.

Bestimmung des Mangans durch Fällung mittels Quecksilberoxyd und Brom.

Volhard gibt in seiner schönen Abhandlung: Zur Scheidung und Bestimmung des Mangans (*Liebigs Ann. d. Ch.* **198.** 360) eine Methode der Fällung des Mangans durch Quecksilberoxyd und Brom aus salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung an, welche wenig Berücksichtigung gefunden hat.

Das Verfahren erläutert und beschreibt Volhard in folgendem Sinne: Die Fällung des Mangans als Superoxyd durch Halogene ist mit der Bildung der Wasserstoffsäure des angewandten Halogens verbunden, welche das sich bildende Mangansuperoxyd wieder zersetzt, falls sie nicht

sofort gebunden wird. Bei Gegenwart eines Alkaliacetates vertauscht die Halogenwasserstoffsäure ihren Platz mit einer äquivalenten Menge Essigsäure, welche frei wird und der Abscheidung des Mangansuperoxydes nicht hinderlich ist. Diese schwache Säure ist aber nicht imstande, eine gleichzeitige Bildung von Verbindungen des Superoxydes mit andern Oxyden, zu welchen auch das Manganoxydul gehört, zu hindern. Der Zweck, ein von fremden Oxyden freies Superoxyd zu erhalten, wird also nicht erreicht. Erwärmt man dagegen eine stark salpetersaure Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Manganoxydul mit Silbernitrat und fügt nun Brom- oder Chlorwasser hinzu, so scheidet sich unter gleichzeitiger Bildung von Brom- oder Chlorsilber alles Mangan als Mangansuperoxyd in Verbindung mit Silberoxyd ab; andre in der Lösung vorhandene Bromoxyde werden durch die erheblichen Mengen vorhandener freier Salpetersäure nicht oder nur in sehr geringen Mengen mitgefällt. —

„Eine Lösung von Quecksilberchlorid entwickelt beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kein Chlor; die Halogenwasserstoffsäure läſst sich daher ebensogut wie durch Silbersalz durch salpetersaures Quecksilberoxyd beseitigen, und für die analytische Anwendung ist letzteres selbstverständlich vorzuziehen.

„Die nicht zu verdünnte Manganlösung wird mit Salpetersäure und etwas reinem Quecksilberoxyd versetzt und zum Sieden erhitzt, dann gibt man unter fortwährendem Erwärmen Chlor- oder Bromwasser zu bis zur bleibenden Rötung. Dieses Zeichen der vollendeten Oxydation tritt jedoch nicht immer ein; man erkennt dann die vollständige Ausfällung daran, daſs die vorher trübe braune Flüssigkeit vollkommen klar wird und nach erneutem Zusatz das Oxydationsmittel klar bleibt. Bei $^1/_2$ g Manganvitriol in 50 ccm Wasser gelöst, mit 15 bis 20 ccm Salpetersäure (1,2 spez. Gew.) und etwa 1 g Quecksilberoxyd ist die Fällung in 15 bis 20 Minuten vollendet. Zur Scheidung des Mangans von Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink, alkalischen Erden und Alkalien muſs das abfiltrierte Hyperoxyd wieder gelöst und in gleicher Weise nochmals gefällt werden.

„Zur Gewichtsbestimmung des Mangans wird der Niederschlag entweder ohne weiteres geglüht und das Oxydoxydul gewogen, oder durch Auflösen in Salzsäure, Abdampfen mit etwas Schwefelsäure und längeres Erhitzen auf dem Gasofen in wasserfreies Sulfat verwandelt, wobei die kleine Menge Quecksilberoxyd, welche im Niederschlage enthalten, sich als Sublimat verflüchtigt.

„Daſs das Mangan in dieser Weise vollständig ausgefällt und sehr genau bestimmt werden kann, wird durch nachstehende Analysen belegt.

„In 50 ccm einer Lösung von Manganvitriol, enthaltend 0,2615 g $MnSO_4$ mit 0,2 g Kobaltvitriol, gaben nach doppelter Fällung des Mangans mit Bromwasser und salpetersaurem Quecksilberoxyd 1. 0,2618 g und 2. 0,2610 g $MnSO_4$.

„Bei vorstehenden Versuchen war in den erhaltenen Mangansalz weder mittels der Phosphorsalzprobe, noch mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung Kobalt nachzuweisen.“

So weit VOLHARD. — Meine Versuche habe ich nun nicht mit so konzentrierten Lösungen ausgeführt, sondern mit Lösungen solcher Verdünnung, wie sie ohne Mühe und ohne Eindampfen bei Analysen, welche eine Trennung von Eisen und Mangan erfordern, erhalten werden. Die Volumina der angewandten Lösungen betrugen etwa 250 ccm, zwei solche Mangannitratlösungen, welche 0,0933 und 0,3732 g Mangan enthielten, blieben nach starkem Ansäuern mit Salpetersäure und Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd beim Kochen mit Bromwasser lange Zeit klar und erst nach anhaltendem Kochen trat eine nur geringe Abscheidung von Mangansuperoxyd ein. Liefs ich grob gepulvertes Quecksilberoxyd in die klare Flüssigkeit fallen, so bildete sich um die einzelnen Körner desselben eine schwarze Schicht von Mangansuperoxyd, welches nicht wieder verschwand. Vollständig wurde indessen die Fällung erst, nachdem ein bleibender Rest von Quecksilberoxyd am Boden des Glases zu erkennen war, nachdem also die überschüssige Salpetersäure neutralisiert worden war.

Da bei fortgesetzten Versuchen unter verschiedenen Zusätzen von Zinknitrat sich herausstellte, dafs von letzterem Metalle nur sehr geringe Mengen der Manganfällung sich beigesellen, war der Weg für eine sichere gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans durch Fällung mittels Brom und Quecksilberoxyd nach vorhergegangener Abscheidung durch Zinkoxyd gewiesen, vorausgesetzt, dafs die vorgenannten Fällungsmittel: Brom und Quecksilberoxyd, frei von Eisen sind; denn dieses Metall geht, auch wenn es in den kleinsten Mengen vorhanden ist, in gröfseren oder kleineren Verhältnissen unfehlbar an das Mangansuperoxyd und läfst sich ihm auch durch starke Salpetersäure nicht wieder vollständig entziehen, ohne dafs das Superoxyd selbst eine Zersetzung erleidet.

Bei den ersten orientierenden Versuchen war diese Bedingung nicht erfüllt; es kam mir hierbei hauptsächlich darauf an, die Mengen Zink kennen zu lernen, welche dem Niederschlage sich beigesellen. Angewandt wurden je 15 ccm Mangannitrat-Lösung mit 0,0933 g Mn, welche nach Zusatz von Zinknitrat auf etwa 250 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt, mit in Wasser zerriebenem Quecksilberoxyd und Bromwasser allmählich versetzt wurden, bis die Lösung schwach gerötet erschien. Diese Färbung wurde durch einige Tropfen Alkohol weggenommen, der Niederschlag filtriert und ausgewaschen; ein Teil des Niederschlages blieb fest an den Wänden des Glases haften; er wurde in etwas Salzsäure gelöst, nach Zusatz von Bromwasser und Ammoniak gekocht, und dieser kleine Niederschlag für sich filtriert und ausgewaschen, aber mit der Hauptmenge des Niederschlages zusammen geglüht und als Oxydoxydul gewogen.

1. Reichlicher, aber nicht bestimmter Zusatz von Zinknitrat:

Unreines	Mn_3O_4	: 0,1332 g	
Darin	Fe_2O_3	: 0,0020 g	
	ZnO	: 0,0015 g	
Differenz reines	Mn_3O_4	: 0,1297 g	= 0,0934 g Mn

2. Zusatz von $7\frac{1}{2}$ g Zinknitrat:

Unreines Mn_3O_4 : 0,1348 g
Darin Fe_2O_3 : 0,0024 g
ZnO : 0,0020 g
Differenz reines Mn_3O_4 : 0,1304 g = 0,0938 g Mn
Bestimmt „ „ : 0,1306 g = 0,0940 g Mn

Ich hatte inzwischen beobachtet, daſs der Niederschlag durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure kaum verändert wird. Bei einem neuen Versuche säuerte ich daher nach erfolgter Fällung stark mit Salpetersäure an, erhielt etwa fünf Minuten in vollem Sieden und neutralisierte die freie Säure; blieb jetzt die vorher beobachtete Rotfärbung bestehen, so konnte kein Mangan in Lösung sein, denn solches hätte sich in der neutralen Lösung mit der Übermangansäure zu Superoxyd umsetzen müssen. Im Falle einer Entfärbung hätte also nochmals etwas Brom und event. Quecksilberoxyd hinzugeführt werden müssen.

Angewandt: 30 ccm obiger Mangannitratlösung =
0,1866 g Mn + $17\frac{1}{2}$ g Zinknitrat.
Erhalten: Unreines Mn_3O_4 : 0,2630 g
Darin Fe_2O_3 : 0,0015 g
ZnO : 0,0008 g
Differenz reines Mn_3O_4 : 0,2607 g = 0,1877 g oder:
0,0938 g Mn in 15 ccm.

Es war also durch Kochen mit Salpetersäure der Zinkgehalt des Niederschlages um ein bedeutendes und so weit herunter gedrückt, daſs mit Vernachlässigung desselben der Mangangehalt um noch nicht 0,6 mg zu hoch bestimmt wäre, ohne daſs gleichzeitig Mangan wieder gelöst war. Ferner hatte auch eine Verringerung des durch das unreine Quecksiberoxyd eingeführten Eisenoxydes stattgefunden.

Dieselbe Mangannitratlösung diente als Grundlage für die Versuche, welche darüber entscheiden sollten, ob das in beschriebener Weise gefällte Superoxyd frei von Oxydul sei und der Mangangehalt durch Bestimmung des Sauerstoffes ermittelt werden könne. —

Als bequemstes Reduktionsmittel für Mangansuperoxyd erscheint mir stets die Oxalsäure; sie läſst sich absolut rein darstellen, läſst sich in der mit einer Mineralsäure versetzten Lösung auch in gröſserer Verdünnung lange Zeit aufbewahren, und bei ihrer Oxydation durch Permanganat ist der Farbenübergang selbst bei Gaslicht mit absoluter Schärfe zu erkennen. Als ich das mit Quecksilberoxyd und Brom gefällte und durch verdünnte Salpetersäure von einem Quecksilberoxyd-Überschusse befreite Mangansuperoxyd mit schwefelsaurer Oxalsäurelösung zersetzte, machte ich nun die unliebsame Bemerkung, daſs sich ein selbst durch verdünnte Salzsäure nicht wieder in Lösung zu bringender weiſser Niederschlag ausschied, welcher auf Zusatz von Permanganat allmählich wohl verschwand, aber die Reaktion auſserordentlich verzögerte und auch unsicher machte. Diese Verbindung ist offenbar ein Quecksilberoxalat, dessen Bildung sich so erklärt, daſs das gefällte Mangansuperoxyd Quecksilberoxyd chemisch gebunden enthält; bei der Zer-

setzung durch Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure muſs also schwefelsaures Quecksilberoxyd entstehen, aus welchem durch Oxalsäure oxalsaures Quecksilberoxyd, bei Gegenwart von Schwefelsäure unlöslich, abgeschieden wird. Dieselbe Ausscheidung erhält man, wenn man versucht, das Superoxyd nur durch Oxalsäure zu zersetzen; auch in diesem Falle wird sie durch Salzsäure nicht gelöst. Da sich dieses Salz aus einer Quecksilberchloridlösung nicht abscheidet, verwandte ich salzsäurehaltige Oxalsäure. Und das kann ohne jegliches Bedenken geschehen, wenn die Salzsäuremenge nicht zu reichlich angewandt wird. Bei der Zersetzung reinen Superoxydes durch Oxalsäure genügt offenbar für 1 Molekül desselben 1 Molekül HCl; in Rücksicht auf den Quecksilbergehalt des vorliegenden Superoxydes verdoppele ich ungefähr die Salzsäuremenge und halte für diese Reduktionen eine Oxalsäurelösung vorrätig, welche auf 1 g $C_2H_2O_4+2H_2O$ etwa 2 ccm Salzsäure, 1,19 spez Gew., enthält. Diese Lösung kann man auf Mangansuperoxyd selbst unter Erwärmen (40—50 °) einwirken lassen, ohne daſs sich Chlor entwickelt. Beim Zurückmessen des Oxalsäureüberschusses durch Permanganat füge ich alsdann 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure : 1 Vol. Wasser) und 20 ccm einer Lösung von 50 g Manganvitrol in 1 Liter Wasser hinzu und titriere bei 40—50 °; die Reaktion tritt dann mit gröſster Präzision und selbst bei Beginn des Permanganatzusatzes infolge der Gegenwart des Manganoxydulsalzes momentan ein.

Sollte bei der Fällung des Mangansuperoxydes die Lösung durch Übermangansäure rot gefärbt sein, so kann man diese geringe Menge durch wenige Tropfen Alkohol reduzieren, wie es bei Versuch *b* geschehen war.

Die Fällung des Mangansuperoxydes und seine Reinigung durch Salpetersäure geschah in der bei gewichtsanalytischen Versuchen mitgeteilten Weise. Der mit heiſsem Wasser vollständig ausgewaschene Niederschlag wurde in das Fällglas zurückgespritzt, was fast quantitativ geschehen kann; das Filter wurde mit einem Teile der zur Zersetzung des Superoxydes abgemessenen Oxalsäure benetzt, wodurch daran haften gebliebener Niederschlag sofort in Lösung ging.

Die Resultate der Versuche sind:

a. 15 ccm Mangannitrat, welche 0,0933 g M enthielten,
erforderten 0,2152 g Oxalsäure, entsprechend 0,0939 g M.

b. 60 ccm Mangannitrat, welche 0,3732 g M enthielten,
erforderten 0,8580 g Oxalsäure, entsprechend 0,3745 g M.

Es war somit festgestellt, daſs in der That alles Mangan als Superoxyd frei von Oxydul ausfällt, und durch Bestimmung des Sauerstoffes des Superoxydes der Mangangehalt berechnet werden kann. Es ist hierdurch eine neue maſsanalytische Methode der Manganbestimmung geschaffen, für deren Genauigkeit ich weitere Beleganalysen bringen werde.

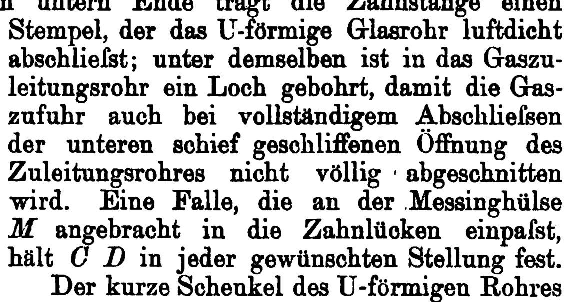
(Fortsetzung in nächster Nummer.)

Wiesbaden. C. MEINEKE.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Thermoregulator, von Georg W. A. Kahlbaum. Der Thermoregulator beruht auf dem Andreaeschen Prinzip und schliefst sich auch der Form, die derselbe wählte, eng an. Ein U-förmig gebogenes, beiderseits offenes Glasrohr *A B* trägt an seinem längeren Schenkel ein kurzes Ansatzstück, das Gasableitungsrohr. Dieser Schenkel ist bei *A* durch eine Messinghülse *M* geschlossen, durch welche ein engeres knieförmig gebogenes Glasrohr *C D* führt, das auf der oberen Hälfte seines vertikalen Schenkels eine willkürliche, gleichmäfsige Teilung trägt, die auf die Marke *a b* am oberen Ende des längeren Schenkels des weiten Rohres eingestellt werden kann. Längs der Teilung trägt *C D* noch eine Zahnstange, in die ein in der Messinghülse befindliches Zahnrad einpafst, das, durch die Kurbelscheibe *K* in Bewegung gesetzt, erlaubt, *C D* in jede beliebige Höhe leicht und genau einzustellen. Am untern Ende trägt die Zahnstange einen Stempel, der das U-förmige Glasrohr luftdicht abschliefst; unter demselben ist in das Gaszuleitungsrohr ein Loch gebohrt, damit die Gaszufuhr auch bei vollständigem Abschliefsen der unteren schief geschliffenen Öffnung des Zuleitungsrohres nicht völlig abgeschnitten wird. Eine Falle, die an der Messinghülse *M* angebracht in die Zahnlücken einpafst, hält *C D* in jeder gewünschten Stellung fest.



Der kurze Schenkel des U-förmigen Rohres ist bei *B* ein wenig umgestülpt und wird an dieser Stelle von einem Gummiring umschlossen. Um denselben bewegt sich frei eine kräftige mit nach untenstehendem vorspringenden gerippten Rande versehene Messinghülse, die aufsen ein Gewinde trägt, über welches ein oben mit gleichartigem Rande versehener Messinghut geschraubt werden kann. Von Vorteil ist es noch, zwischen beide Schenkel des U-Rohres ein ein wenig zu grofses Stück Kork einzuklemmen und dann an dieser Stelle die Schenkel mit einem Bindedraht kräftig zusammenzubinden. Der ganze Apparat gewinnt dadurch bedeutend an Festigkeit, und hindert diese Vorrichtung gleichzeitig die Messinghülse, die immer etwas dünnwandige Biegung durch Herabgleiten zu gefährden.

Soll der Apparat in Gebrauch genommen werden, so wird derselbe bis etwa 4 cm unter dem umgestülpten Rand mit Quecksilber gefüllt,

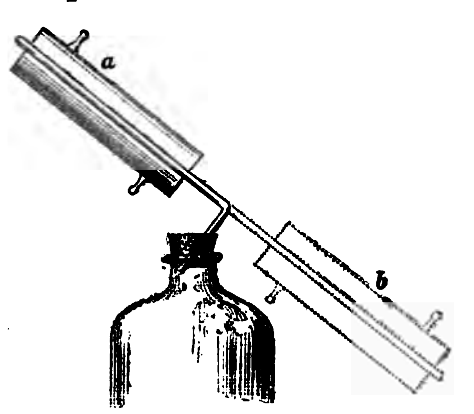
darauf etwa 2 ccm der Flüssigkeit, deren Dampfspannkraftsänderung den eigentlichen Regulator abgeben soll, aufgefüllt, das Rohr schräg gestellt, daſs es randvoll erscheint, und in dieser Stellung ein gut passender Kork ebenfalls etwa 2 cm weit hineingetrieben, am Rande gerade abgeschnitten und der Hut fest über die Messinghülse geschraubt; dieser Verschluſs hält, wie leicht einzusehen, sehr gut dicht, löst sich ohne Schwierigkeit und ist wegen des trennenden Kautschukringes für das Glas ungefährlich.

Wie ersichtlich, muſs ein solcher Regulator fast für die ganze Temperaturskala zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt des Quecksilbers verwendbar sein. Man hat nur nötig mit den betreffenden Flüssigkeiten zu wechseln, was bei der einfachen Art des Verschlusses weder Mühe noch Zeit erfordert. Bedacht zu nehmen ist darauf, daſs durch die vorliegende Quecksilbersäule der Verdampfungspunkt je nach der Ausdehnung, die man den ganzen Apparat gegeben, mehr oder minder erhöht wird, es daher nötig ist, Flüssigkeiten zu wählen, deren Siedepunkt unter der festzuhaltenden Temperatur sich befindet, weil sonst nicht die Änderung der Dampfspannung, vielmehr die Ausdehnung der Flüssigkeit regulieren würde.

Ist der Apparat ordnungsmäſsig beschickt, so gelingt es auch bei gröſsern Flüssigkeitsmengen die Temperatur innerhalb der dabei möglichen Grenzen stundenlang auf 0,1° C. konstant zu erhalten.

Die auf dem Gaszuleitungsrohr angebrachte Teilung bietet den Vorteil, beim Wechsel der Temperatur in möglichst gleichmäſsigen Intervallen vorgehen zu können, indem man einfach auf denselben Teilstrich wieder einstellt, was für die Untersuchungen von besonderer Wichtigkeit war. (*Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch.* 1886. 2860.)

Anordnung, um nach dem Arbeiten am Rückfluſskühler das Destillat abzudestillieren, von H. Michaelis. Im Anschluſs an die im *Repertorium der anal. Ch.* 1886. 637. beschriebene Vorrichtung von Joh. Walter, um beim Arbeiten am Rückfluſskühler am Schlusse der Operation das zurückflieſsende Destillat abzudestillieren, ohne die Lage des Kühlers zu ändern, weist Verf. auf eine einfache Anordnung zu demselben Zwecke hin, deren er sich öfter bedient hat.

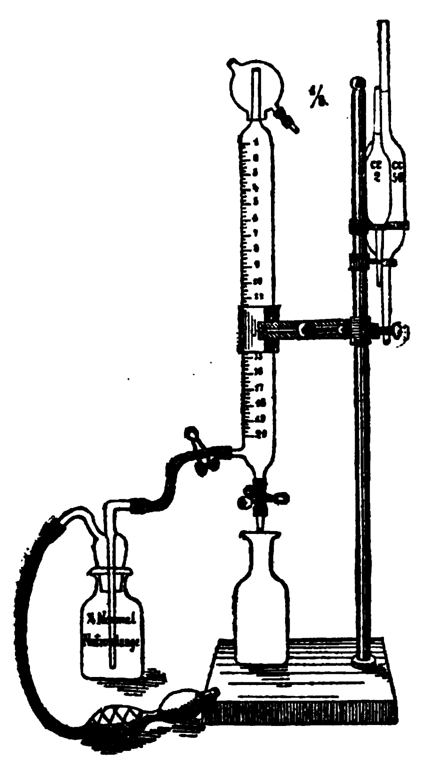


Nebenstehende Figur erläutert die Anordnung schematisch. Das Innenrohr eines Liebigschen Kühlers ist unten im Winkel gebogen. Der Kork, durch welchen das Rohr geht, ist schräg durchbohrt. Während der Kühler in Stellung *a* als Rückfluſs kühler dient, wird er durch

Drehung um 180° (Stellung *b*) in die zum Abdestillieren erforderliche Stellung gebracht.

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Titrier-Apparat für die Bestimmung des Säuregehaltes der Milch nach neuer Methode, von F. Soxhlet und Th. Henkel. Man versetzt 50 ccm Milch mit 2 ccm einer 2 prozentigen Lösung von Phenolphtaleïn in Alkohol und fügt vermittelst der Zulaufbürette eigentümlicher Konstruktion (selbstthätige Einstellung auf den Nullpunkt) soviel $^1/_4$ Normalnatronlauge hinzu, bis die Milchfarbe in eine eben merklich rötliche umschlägt.



Die verbrauchte Menge an Lauge in ccm ergibt die Säuregrade. Milch, welche beim Kochen gerinnt, zeigt 5,5—6,5 und Milch kurz vor der freiwilligen Gerinnung in der Kälte 15—16 Säuregrade.

Die Bestimmung des Säuregrades in der Milch, Rahm u. s. w. ist von Wichtigkeit für die Übernahme der Milch in Molkereien, für die Prüfung der Buttermilch auf Eignung zur Labkäsebereitung, für die Einhaltung eines zweckmäfsigen Säuregrades bei der Bereitung von Butter aus gesäuertem Rahm, für die Prüfung der Milch bei der Erzeugung von Parmesankäse, für die Säurebestimmung in „Molkensauer“ zur Abscheidung des Ziegers. [1]

6. Physiologie.

Antifebrin. Das neue Mittel Antifebrin (Acetanilid), über welches schon berichtet wurde, ist in jüngster Zeit noch von Dr. G. Krieger in Höchst in der Privatpraxis, sowie von Dr. Faust im Stadtkrankenhause zu Dresden in über 70 Fällen verschiedener fieberhafter Krankheiten versucht worden. Nach Krieger (*Centralbl. f. klin. Medizin.* 1886. 44) löst sich das Antifebrin bei 15° in 160 Teilen, bei 100° in 25 Teilen Wasser. In Säuren ist es in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich; die übersättigte Lösung erstarrt beim Erkalten.

[1] Der Apparat, dessen sämtliche Metallteile gut vernickelt sind, und dessen Stativ mit einer schweren emaillierten Gufsplatte versehen, ist zum Preise von M. 22.— von Johannes Greiner in München zu beziehen.

Leichter löst sich das Antifebrin in Äther, Alkohol und alkoholischen Flüssigkeiten, jedoch weniger in verdünnten alkoholischen Flüssigkeiten, wie z. B. in Kognak.

Krieger hat Antifebrin auch bei Gesichtsneuralgien angewandt, wo es derart wirkte, daſs die Schmerzanfälle, die bei Abstinenz periodisch ganz regelmäſsig sich einstellten, nach Anwendung von Antifebrin sogleich wieder verschwanden.

Die Dosen gibt Krieger höher an als Cahn und Hepp; und zwar sollen 0,4 g Antifebrin der Dauer und Gröſse der Wirkung von 1 g Antipyrin entsprechen.

Analog der Salicylsäure zeigt das Antifebrin auch antiseptische Eigenschaften. Krieger wandte das Mittel als Pulver, als Gaze, mit der ätherischen Lösung behandelt, und als Kollodium an.

Faust (*Vortrag in der Gesellschaft für Natur- und Heilkunde in Dresden*) bestreitet entschieden, daſs höhere Dosen als 0,25 pro dosi und 1,0 pro die ohne Nachteil gegeben werden könnten. Er hat zum Teil schon von geringen Dosen bedeutende Temperaturerniedrigungen gesehen (bis 34,5°), besonders bei Phtisikern.

Ob die Widersprüche, welche bis jetzt in der Angabe der Dosierung laut wurden, auf die verschiedene Reinheit der Präparate oder auf andre Ursachen zurückzuführen sind, müssen weitere Versuche ergeben.

Nach Faust hat das Mittel wegen seiner prompten Wirkung, wegen des Fehlens übler Nebenwirkungen und wegen seiner groſsen Billigkeit eine Zukunft und verspricht ein gefährlicher Konkurrent des Chinins und Antipyrins zu werden.

Leider ist bis jetzt keine Reaktion gefunden worden, welche es ermöglicht, den Nachweis des Antifebrins im Harn zu führen; man glaubt, daſs es wenigstens teilweise in Anilin umgesetzt wird.

Über die chemische Stellung des Acetanilids ist folgendes zu bemerken. Wird in den Anilinen der Wasserstoff durch Säureradikale ersetzt, so erhält man den Amiden ähnliche Verbindungen, welche Anilide genannt werden. Wie Ammoniumacetat beim Erhitzen in Acetamid und Wasser zerfällt, so zersetzt sich auch Anilinacetat in Acetanilid und Wasser.

$$\underset{\text{Anilinacetat.}}{C_6H_5NH_2(CH_3 . COOH)} = \underset{\text{Acetanilid.}}{C_6H_5NH(CH_3 . CO)} + H_2O$$

Dargestellt wird der Körper durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anilin oder durch Kochen von Anilin mit Eisessig; es schmilzt bei 112° und siedet bei 295°. (*Pharm. Centralh.* 1886. 637.)

Über die Gröſse der Nahrungszufuhr erwachsener Menschen und die Verteilung derselben auf die Mahlzeiten. Chr. Jürgensen hat hierüber mit 2 (Kopenhagener) Individuen, einem 37jährigen Arzt und dessen 35jähriger Frau, Vorsteherin eines Mädcheninstituts, eine über eine Anzahl von Tagen sich erstreckende Versuchsreihe angestellt.

Es wurde bei selbstgewählter Kost durchschnittlich pro Tag verzehrt (in runder Zahl):

	Eiweifs	Fett	Kohlehydrate
vom Mann	135 g	140 g	250 g
von der Frau	95 g	105 g	220 g

Vergleicht man die Einnahmen des Kopenhagener Arztes mit den früher von FORSTER ermittelten eines Münchener Arztes, so findet man bezüglich der Eiweifszufuhr fast genaue Übereinstimmung. Der Münchener verzehrte 403 g Fleisch, der Kopenhagener nur 297, daneben aber 1013 g Milch; der erste bekam somit 88,7 g Fleischeiweifs, der zweite im ganzen 91 g Eiweifs (Fleisch- und Milcheiweifs zusammen). Dagegen nahm der Kopenhagener Arzt nicht unbedeutend mehr an Fett, der Münchener entsprechend mehr an Kohlehydraten zu sich, so dafs die täglichen Kohlenstoffmengen wiederum sehr nahe miteinander übereinstimmten. Es findet sich also bei beiden Personen ein gleiches Verhältnis zwischen stickstofffreien und stickstoffhaltigen Nahrungsstoffen. An Brot und Brot-Kohlehydraten haben beide gleich viel, an Bier der deutsche Arzt bedeutend mehr konsumiert.

Verglichen mit zwei Arbeitern FORSTERS, welche reichlichere Nahrung zu sich nahmen, haben die Ärzte zwar wesentlich weniger Gesamtkohlenstoff zugeführt, anderseits aber mehr Fettstoffe, die Eiweifsmenge war dieselbe, zum Beweis, dafs auch die geistige Beschäftigung in besonderem Grade auf Eiweifs- (resp. Fleisch-)zufuhr Anspruch hat. Der Fettverbrauch beider oben genannten Kopenhagener Versuchspersonen ist ein sehr grofser, höher als der höchste von VOIT und FORSTER bei Süddeutschen beobachtete, und ist dem von der Münchener Schule für besonders hohe körperliche Leistung aufgestellten Fettbedarf entsprechend. JÜRGENSEN ist der Ansicht, dafs die von den Münchener Forschern aufgestellten Fettrationen (etwa 60 g bei mittelmäfsiger, 100 g bei schwererer Arbeit) für nordische Verhältnisse nicht mehr ausreichen; er möchte den Fettkonsum — genauere Untersuchungen liegen hierüber nicht vor — auf ungefähr 120 g veranschlagen, das doppelte des Münchener Satzes. Ferner kommt er zu dem Resultat, dafs die Kopenhagener den gröfsten Teil des Fettes (51 p. z.) am Abend — im wesentlichen die zweite Hauptmahlzeit bei oder nach Abschlufs der Arbeit — verzehrt haben, weniger bei der ersten Hauptmahlzeit inmitten des Tags oder gar bei der ersten Mahlzeit vor Beginn der Arbeit. VOIT hatte an drei Arbeitern, zunächst für das Mittagessen, als Anteil der einzelnen Nahrungsmittel gefunden: Eiweifs $^1/_2$, Fettstoffe $^3/_5$, Kohlehydrate $^1/_3$ des Tagesverbrauchs, so dafs, wie auch FORSTER für seine Versuchspersonen betonte, die Aufnahme von Fett fast immer zum grofsen Teil auf das Mittagessen, also mitten in die Arbeitszeit fällt. Dem FORSTERschen Satz, dafs „die theoretische Forderung einer gleichmäfsigen Verteilung der Nahrungsaufnahme bei schwerer Arbeit in praxi erfüllt wird“, will JÜRGENSEN, angesichts seiner Kopenhagener Beobachtungen, nicht beipflichten. (*Zeitschrift für Biologie*. 22. Bd. N. F. 4. Bd. 489. *Naturforscher*. 1886. 495.)

Berichte über Versammlungen u. s. w.

Petition des Verbandes deutscher Weinhändler an das Ministerium und den Reichstag. Das Gesetz vom 14. Mai ist nunmehr nahezu 7 Jahre inkraft — ein Zeitraum, welcher hinreichende Gelegenheit zur Sammlung von Erfahrungen über seine Wirkung und seine Handhabung, insbesondere im Gebiete der Herstellung und des Betriebes von Wein, geboten hat. Diese Erfahrungen haben leider die Besorgnisse derer bestätigt, welche, mit dem Wesen des Weines, dessen Herstellung und dem Betriebe genau bekannt, schon bei der Beratung vor der zum Gesetz erhobenen Fassung gewarnt hatten. Auch die Hoffnungen derer, welche glaubten, durch Anwendung dieses Gesetzes eine vollständige Reinigung des Weinhandels von unlautern Elementen herbeigeführt zu sehen, haben sich nicht verwirklicht; wohl aber haben sich die Befürchtungen des Weinhandels hinsichtlich unzureichender Fassung des Gesetzes nur zu sehr und oft genug bestätigt. Als bedeutendste Lücke hat sich der Mangel einer gesetzlichen Begriffsbegrenzung des Wortes „Wein" herausgestellt, da ohne diese Begriffsbegrenzung auch die Merkmale des Thatbestandes des mit Strafe bedrohten Weinfälschens und Nachmachens fehlen. Die dem Gesetzentwurf seinerzeit beigegebenen Materialien enthalten zwar in dem von dem Reichsgesundheitsamt erstatteten Gutachten eine Begriffsbegrenzung für das Wort „Wein", die sich aber, wie die Erfahrung gelehrt, als durchaus unzureichend erwiesen hat. Nach derselben kommt der Name „Wein" allgemein nur einem Getränke zu, das ohne jeden Zusatz aus dem Traubensafte durch alkoholische Gärung gewonnen worden ist. Diese in Wirklichkeit unhaltbare Erklärung hat denn auch mangels anderweitiger gezetzlicher Begriffsbegrenzung den bekannten Entscheidungen des Reichsgerichts als Unterlage gedient und ist — obwohl an und für sich ohne rechtsverbindliche Kraft — Grundlage der heutigen Rechtsprechung geworden. Dafs es nun möglich ist, den „Wein" unter allen Umständen ohne jeden Zusatz aus dem Traubensafte in haltbarer und geniefsbarer Qualität herzustellen ist zwar von dem obersten Gerichte in seinen Urteilen anerkannt, allein gerade in dem Punkte, welcher für den Grofshandel von ausschlaggebender Bedeutung ist, hat man einer Auffassung Raum gegeben, nach welcher es als dringend wünschenswert erscheint, endgültig durch Gesetz den Begriff des Weines in einer Weise zu regeln, welche den berechtigten Forderungen des Handels und somit auch denen der Produktion und des verbrauchenden Publikums Rechnung trägt. Der Hauptfehler des Gesetzes besteht eben darin, dafs es in bezug auf den Verkehr mit Wein Verbote oder dem Verbot gleichkommende Bestimmungen enthält, deren Übertretung am Objekt selbst nicht nachweisbar ist. Der Notwendigkeit, zu beweisen, dafs es unmöglich ist, zu allen Zeiten und unter allen Verhältnissen aus dem Traubensafte, ohne rationelle Behandlung, ein geniefsbares Produkt zu erhalten, glauben wir angesichts der vielen darauf bezüglichen Eingaben und Gutachten sachverständiger Personen überhoben zu sein. Rationell verbesserte Weine können und dürfen nun nach Lage der heutigen Rechtsprechung als „Wein" nicht in den Handel gebracht werden, dieselben müfsten vielmehr unter andrer Bezeichnung in den Verkehr kommen. Es hat sich aber gezeigt, dafs der Versuch des gewissenhaften Händlers, solche Weine unter entsprechender Bezeichnung in den Verkehr zu bringen, vollständig gescheitert ist, weil der weniger gewissenhafte Händler seine verbesserten Weine nicht nur als reines Naturerzeugnis anpreist, sondern auch gegen die verbesserten Weine unüberwindliche Vorurteile erregt. So greift denn der Konsument, da gleiche Qualitäten geboten werden, zu dem als Naturprodukt etikettierten Weine. Ferner werden aus den angeführten Gründen die im Auslande verbesserten Weine unbeanstandet als Naturprodukt weiter angeboten, woraus dem inländischen Handel eine neue grofse Benachteiligung erwächst. Wie soll nun unter solchen Umständen der kleine Winzer, von dessen Händen bekanntlich der gröfste Teil des gesamten deutschen Weinbaugebietes bearbeitet wird, und welcher auf seiner Hände Arbeit angewiesen ist, gedeihen, ja, nur leben können? Aus den statistischen Zusammenstellungen geht klar hervor, dafs die guten Weinernten in unserm Klima zu den Seltenheiten gehören, während die mittelmäfsigen und schlechten, d. h. der Verbesserung bedürftigen, die grofse

Mehrzahl bilden. Bei strenger Handhabung des Gesetzes würde demnach der eigentliche Winzerstand zugrunde gehen müfsen; lediglich dem Umstande, dafs die rationellen Verbesserungsmethoden wissenschaftlich nicht durchaus nachweisbar, dafs also auch die Bestimmungen des betreffenden Gesetzes eigentlich nicht durchführbar sind, verdankt er es, dafs er trotz der seit 1879 erlebten vielen Mifsjahre seine Existenz noch notdürftig hat fristen können. — Ohne diesen Umstand würden wir in unsern Weinlanden bald wieder allerwärts dasselbe Mifsverhältnis erleben müssen, unter welchem der deutsche Winzerstand schon so sehr zu leiden hatte zur Zeit, als die in Frankreich durch das Ministerium der Landwirtschaft unter Chaptal bereits allgemein eingeführte Mostverbesserung bei uns noch nicht bekannt war, das Mifsverhältnis nämlich, dafs das Erzeugnis unsrer sauren Jahrgänge zu einem Spottpreise nach Frankreich ausgeführt wurde, um später verbessert und zu hohem Preise von dort aus teilweise wieder eingeführt zu werden. In der That ist jener Mifsstand bereits da zutage getreten, wo man sich streng an den Buchstaben des Gesetzes gehalten hat; als Beispiel brauchen wir nur anzuführen, dafs die geringen 1885er pfälzischen Naturweine, welche infolge unsrer gesetzlichen Bestimmungen im Inlande fast unverkäuflich waren, zu Anfang dieses Jahres schliefslich von Frankreich zu dem Preise von nur 110 bis 130 ℳ die 1000 Liter erstanden wurden! Für den Geschäftsverkehr nach dem Auslande wäre unter den obwaltenden Verhältnissen selbst der Versuch des Verkaufs von Weinen mit unterscheidender Bezeichnung unzertrennlich von einer grofsen Schädigung des gesamten deutschen Weinhandels. Sollten sich nun mit der Zeit Abnehmer für verbesserte und als solche bezeichnete Weine finden, dann würde dies eine um so gröfsere Erleichterueg für das Ausland und seine Weine sein, die es unter allen Umständen als nicht verbesserte bezeichnet, mit den in Deutschland bereiteten in Wettbewerb zu treten, zumal das im Publikum vorhandene Vorurtheil: ohne Zusätze vergorener Traubensaft sei unter allen Umständen besser als „verbesserter Wein“, sich sehr leicht wird erhalten lassen. Dieser durch das Gesetz geschaffene Zustand trifft nicht nur die Weine inländischer Produktion, sondern auch die aus dem Auslande bezogenen, welchen die zweckentsprechende Behandlung, wie sie das Ausland übt — im Innlande nicht zuteil werden kann.

Kleine Mitteilungen.

Über die Ausdehnung der Maschinenindustrie im Laufe der Zeit. Engel schätzt die Zahl der auf der Erde überhaupt thätigen formveränderten, d. h. nicht dem Transportwesen der Eisenbahnen und der Schifffahrt dienenden Dampfpferdekräfte auf 13 300 000—15 500 000. Davon entfallen u. a. auf:

	Pferdekräfte
Vereinigte Staaten	2 185 458
Grofsbritannien	2 000 000
Deutschland	1 360 000
Frankreich	492 418
Belgien (einschliefsl. Lokomotiven u. Dampfschiffe)	568 139
Österreich-Ungarn	157 279
Italien	54 231
Schweiz	20 000

Zu jener ungeheuren Kraftsumme, welche, die menschliche Arbeitskraft vervielfachend, im Dienste der Produktion thätig ist, kommen noch diejenigen, in ihrem Gesamtbetrage nicht zu ermittelnden Kraftmengen, die durch den Fall des Wassers, den Druck des Windes, die Expansion erhitzter Luft, die Explosion des Gases etc. der Industrie geliefert werden. Die industriell verwertete Wasserkraft der Vereinigten Staaten beträgt gegenwärtig 1 225 379 Pferdekräfte oder — die Hälfte der in der Industrie arbeitenden Dampfpferde, in Deutschland (einschliefslich der Reichslande) sind nur etwa 170 000 Wasserpferdekräfte industriell nutzbar gemacht — ungefähr 13 p. z. der deutschen Dampfpferdekräfte.

Ein deutliches Bild von dem Aufschwunge der menschlichen Produktionskraft unter der Ägide des Dampfes gibt folgende, die entsprechenden Verhält-

nisse in England darstellende Tabelle, welche wir dem Werke v. SCHERZERS: *Das wirtschaftliche Leben der Völker*, entnehmen:

Jahr	Englische Bevölkerung in runden Ziffern	Abgeschätzte Anzahl wirklicher Arbeiter	Abgeschätzte Anzahl der Arbeiter im Verhältnis zur Bevölkerung	Maschinenkraft ausgedrückt in Handarbeit	Produktionskräfte im Verhältnis zur Bevölkerung	Produktionskräfte im Verhältnis zu den Arbeitern
1792	—	—	—	10000000	—	—
1817	20250000	5200000	1 zu 4 1/10	200000000	10 3/4 zu 1	37 zu 1
1832	24500000	6200000	1 zu 4 1/8	400000000	16 1/3 zu 1	52 zu 1
1840	26500000	6600000	1 zu 4	600000000	22 1/2 zu 1	90 zu 1
1871	32000000	7500000	1 zu 3 4/5	1000000000	32 zu 1	133 zu 1

ENGEL schätzte den jährlichen Produktionswert eines Arbeiters im Anfange der 70er Jahre auf etwa 1200 Thlr. = 3600 Mark, der Zuwachs von 2300000 Arbeitern in England seit 1817 würde, danach berechnet, einen jährlichen Produktionsmehrwert von 2760 Mill. Thlrn. (7280 Mill. Mk.) ergeben, ungerechnet jenen, der aus der erhöhten Produktivität der Arbeit der ursprünglichen Arbeiterzahl herrührt. (*Bayerische Handelsztg.* 1886. Nr. 35. 36. *Industrie-Blätter.* 1886. Nr. 45. S. 354.)

Eine verbesserte Darstellung von Oxalsäure-Äther, von E. SCHATZKY. Da bei der Darstellung des Oxaläthers nach der LÖWIGschen Methode die Einwirkung des Alkohols auf Oxalsäure nicht anhaltend genug ist und nur bei der Destillation des Gemisches dieser Substanzen vor sich geht, so wurde in der LÖWIGschen Methode folgende Abänderung vorgenommen: 825 g der getrockneten Oxalsäure und 825 g 97prozentiger Alkohol wurden in einer Retorte mit aufrechtem Kühler vier Stunden lang gekocht und dann der Destillation unterworfen. Bis 145 Grad stieg das Quecksilber im Thermometer langsam; von 145 Grad an fing Ameisensäureäther rasch überzugehen. Bei 157 Grad endete die Destillation dieses Äthers. Das Feuer wird dann verstärkt, und möglichst rasch der Oxaläther abdestilliert. Aus der oben angegebenen Menge der Oxalsäure wurden 750 g Oxaläther vom Siedepunkte 180—190 Grad, entsprechend 56,03 p. z. und 110 g Ameisensäureäther, entsprechend 13,33 p. z., erhalten. (*Journal f. prakt. Chemie.* 1886. 510.)

Zusammensetzung einiger Geheimmittel. (Forts. aus Nr. 51 vor. Jahrg.).

Stoughton: Gegen Magenschwäche, Seekrankheit, Blähungszustände, Katzenjammer: Schnaps mit Aloë und Rhabarber.

Getränk gegen Epilepsie: Gewöhnliches Bittersalz in Wasser gelöst.

HEGERS Kühlwachs: Mischung von Wachs, Fett und Weifspech.

Crême SIMON: Schminke aus Glycerin, Talkerde und Zink.

BERNHARDT WORLDS Hair Restorer: Kupfervitriol, Höllenstein, Ammoniak.

Hühneraugensalbe von HAASE: Wachs und Grünspan.

SCHEIBLERS Mundwasser: Wässerige parfümierte Lösung von Aluminium- und Natriumsulfat. Verschieden zusammengesetzt.

Sulzberger Tropfen: Enthält nicht unbeträchtliche Mengen Aloë.

Restitutionsfluid von ENGEL: Ammoniak, Kampferspiritus, spanische Pfeffertinktur und Kochsalz. (Fortsetzung folgt.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von J. F. **Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium
der
Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 5. VII. Jahrgang. 5. Februar 1887.

Original-Abhandlungen.

Mitteilung aus SCHMITTS Laboratorium in Wiesbaden.

Bestimmung des Mangans durch Fällung mittels Quecksilberoxyd und Brom.

(Fortsetzung.)

Eingangs ist bereits darauf hingewiesen, daſs die beschriebene Fällung und mehr oder weniger vollständige Trennung des Mangans und einer Reihe andrer Metalle nur auf schwefelsaure und salpetersaure Salze anwendbar ist. Aus vielen Chloriden fällt Quecksilberoxyd für sich das betreffende Oxydul, so aus Manganchlorür Manganoxydul, welches durch Brom nur unvollständig und erst durch lange andauernde Einwirkung höher oxydiert wird; aus Chlorzink Zinkoxyd etc. — Bei Eisenanalysen hat man also in Salpetersäure oder, was ich nach VOLHARDS Vorgange vorziehe, in einem Gemisch von 3 Vol. Schwefelsäure, 1,13 spez. Gew., und 1 Vol. Salpetersäure, 1,4 spez. Gew., zu lösen und sich nur davon zu überzeugen, daſs alles Eisen zu Oxyd geworden ist. Braunstein und Manganeisen-Erze können durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, darauf mit schwefliger Säure und durch Oxydation des Eisenoxyduls mittels Salpetersäure geeignet gelöst werden, oder man kann auch, wenn man vorzieht in Salzsäure zu lösen, diese vollständig durch Salpetersäure nach REINHARDS Verfahren[1] verdrängen. Zu der in einem nicht zu kleinen Kolben befindlichen Salzsäurelösung fügt man 25 ccm Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) und kocht 10 Minuten. Nach Verlauf dieser Zeit setzt man wieder 25 ccm Salpetersäure hinzu und kocht weitere 10 Minuten und wiederholt den Zusatz noch einmal. Durch Zusatz von 50—60 kleinen flachrunden Glasperlen von 3 mm Durchmesser, 2 mm Dicke und 1 mm Durchbohrung bewirkt man ein kontinuierliches Wallen und erzielt so eine sehr groſse Verdampfung der Flüssigkeit; so lange diese noch

[1] *Stahl und Eisen.* 6. 162.

kalt ist, wird der Kolben öfter umgeschüttelt; ist sie einmal im Sieden, so geht die Verdampfung ohne Unterbrechung ruhig fort.

Die in der einen oder andren Weise hergestellte salpetersaure oder schwefelsaure Lösung wird mit Zinkoxyd gefällt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht; ein aliquoter Teil des Filtrates (etwa 250—400 ccm) wird wie folgt gefällt:

Zu der mit im Wasser verriebenen Quecksilberoxyd[1] versetzten und zum wallenden Sieden erhitzten Lösung wird Bromwasser gegeben; bei kleineren Manganmengen bleibt anfangs ein Niederschlag aus, und das Quecksilberoxyd wird vom Brom gelöst: ob durch einen Gehalt von Bromwasserstoff oder etwa unter Bildung bromigsauren Quecksilberoxyds habe ich bis jetzt nicht ermittelt. Man ist in solchen Fällen geneigt, vollständige Abwesenheit von Mangan anzunehmen. Fährt man jedoch ohne das Sieden zu unterbrechen, mit wechselndem Zusatze von Bromwasser und Quecksilberoxyd fort, bis letzteres in erheblichem Überschusse vorhanden ist, so tritt fast plötzlich eine flockige Ausscheidung von Mangansuperoxyd ein, und nun ist auch die Fällung in kurzer Zeit vollständig. Sind gröſsere Mangangehalte zu fällen, so scheidet sich der Niederschlag sofort nach Zusatz der Fällungsmittel bei Siedehitze aus; man erhält jedoch einige Zeit ununterbrochen im Sieden, unter wechselnden Zusätzen von Bromwasser und Quecksilberoxyd. Oft, und namentlich wenn bei gröſseren Mangangehalten die Fällungsmittel in nicht zu groſsen Portionen hinzugefügt waren, ist die Lösung von Übermangansäure rot gefärbt; wie schon oben bemerkt ein sicheres Zeichen vollständiger Fällung; tritt diese Reaktion nicht ein, so sind Vorwalten von Brom und Quecksilberoxyd und schnelles Abklären des Niederschlages sichere Kennzeichen dafür. Bei ersten Versuchen der Methode rate ich jedoch, einige ccm abzufiltrieren und nach Ansäuern mit Salpetersäure mit Bleisuperoxyd zu prüfen; sollte wirklich eine im schlimmsten Falle jetzt noch äuſserst geringe Menge Mangan vorhanden sein, so kann man die wenigen ccm getrost vernachlässigen; die Probe selbst ist nochmals nach neuem Zusatze von Brom oder Quecksilberoxyd oder beiden zum Sieden zu erhitzen. Bei einiger Übung in der Ausführung der Fällung wird jedoch mit Bleisuperoxyd keine Reaktion mehr eintreten.

In der Regel beschlägt sich das Fällglas dick mit Superoxyd. Hatte man die Fällung bereits früher, als Siedehitze erreicht war, eingeleitet, so haftet dieser Überzug unabreibbar, und muſs für die Gewichtsanalyse wieder gelöst und gefällt werden; es geschieht dies am einfachsten nach dem Auswaschen durch Salzsäure und Brom und Ammoniak und unter besonderer Behandlung des kleinen Niederschlages, der jedoch mit der Hauptmenge zusammen geglüht wird. Bei maſsanalytischer Bestimmung löst sich der Beschlag leicht in Oxalsäure. Ein

[1] Das gewöhnliche im Handel vorkommende Quecksilberoxyd ist stets eisenhaltig und wie die oben mitgeteilten Versuche zeigen, für die Darstellung des Niederschlages zur gewichtsanalytischen Bestimmung nicht zu empfehlen.

Auf meine Veranlassung hält die chemische Fabrik H. TROMMSDORFF in Erfurt ein Quecksilberoxyd auf Lager, welches durch Fällung von Sublimat durch Natriumhydroxyd „*eNatrio*“, absolut rein und für viele analytische Zwecke mit Vorteil zu verwenden ist.

solches Festhaften vermeidet man aber überhaupt, wenn die Fällung erst bei voller Siedehitze beginnt; der Überzug ist alsdann durch einen Gummistab leicht zu entfernen.

Nach Abklären des Niederschlages, was in kürzester Zeit geschieht, und evtl. Wegnahme einer Permanganatfärbung durch wenige Tropfen Alkohol — eine zu grofse Menge vermeide ich gern für die mafsanalytische Bestimmung — wird die fast klare Flüssigkeit durch ein Filter dekantiert, der Niederschlag mit heifsem Wasser übergossen, stark mit Salpetersäure, welche frei von niederen Stickoxyden sein mufs, angesäuert und filtriert. Gröfsere Niederschlagsmengen erscheinen jetzt stets schwarz, kleine Mengen jedoch, zumal wenn ein Überschufs an starkem Quecksilberoxyd vorhanden war, von diesem rötlich gefärbt. In beiden Fällen geht Filtrieren und Auswaschen mit heifsem Wasser ausnehmend rasch von statten; es wird bis zum Verschwinden der sauern Reaktion fortgesetzt.

Für die Gewichtsanalyse wird der Niederschlag, womöglich ohne ihn zu trocknen, unter allmählicher Steigerung der Hitze in Manganoxyduloxyd übergeführt. Dieses erhält man als eine poröse Substanz von rotbrauner Farbe.

Die Bearbeitung der Methode übernahm ich in der Hoffnung, aus diesem Manganoxyduloxyde ohne weiteres den Mangangehalt berechnen zu können, wenn auch unter Benutzung eines noch zu ermittelnden Korrektionsfaktors. Inwieweit sich diese Hoffung erfüllt hat, wird die Betrachtung der später mitzuteilenden Analysen zeigen. So viel sei schon jetzt bemerkt, dafs man ein reines Manganoxyduloxyd nicht erhält. Überraschend war mir nur, dafs es bei Eisenanalysen — und auf diese beziehen sich bis jetzt meine Untersuchungen — stets nickelhaltig ausfällt, während bei dem kleinen überhaupt vorhandenen Nickelmengen so gut wie vollständige Eliminierung dieses Metalles erwartet werden konnte. Es liefs sich hiernach annehmen, dafs sich auch nach wiederholtem Lösen, etwa in schwefliger Säure, und Fällen ein von Nickel freies Produkt nicht würde erzielen lassen. Wenn sonach eine weitere Prüfung des Niederschlages erforderlich ist — abgesehen von einer dem praktischen Bedürfnisse genügende Rechnung tragenden Korrektion —, so könnte die ganze Arbeit hinsichtlich der gewichtsanalytischen Verwertung als ein verfehltes Unternehmen betrachtet werden; wenn aber anderseits die Leichtigkeit der Gewinnung des Niederschlages und der Umstand, dafs bis jetzt überhaupt keine Methode den bezeichneten Anforderungen Rechnung zu tragen imstande ist, berücksichtigt wird, so wird diese Methode vielleicht doch in günstigerem Sinne aufgenommen werden.

Der Niederschlag sollte bei Anwendung eisenfreien Quecksilberoxydes neben Manganoxyduloxyd, oder strenger ausgedrückt, neben diesem und einer den vorhandenen fremden Oxyden äquivalenten Menge Manganoxyd nur Nickel- und Kobaltoxydul und Zinkoxyd enthalten. In diesem Falle ist die Untersuchung des gewogenen Niederschlages mit geringem Zeitverluste auszuführen; man hat nur in Salzsäure zu lösen, mit Ammoniak schwach zu übersättigen, mit wenigen Tropfen

Schwefelammonium zu fällen und mit Essigsäure anzusäuern. Das Gewicht der nach kurzer Zeit abgeschiedenen, filtrierten und durch Glühen in Oxyde übergeführten Sulfide ist von dem Gewichte des unreinen Manganoxyduloxydes in Abzug zu bringen, um mit grofser Schärfe die Menge reinen Manganoxyduloxydes zu finden. Bei Anwendung grofser Eisenmengen zur Untersuchung, also namentlich bei Flufseisenanalysen, entzieht sich leicht ein kleiner Bruchteil Eisen der vollständigen Oxydation zu Oxyd; ihn findet man beim Manganniederschlage und mufs ihn ebenfalls in Abzug bringen, nachdem man ihn durch Eindampfen der Lösung des unreinen Manganoxyduloxydes, Aufnehmen in etwa 15 ccm Wasser, dem event. ein Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzugefügt ist, und Kochen nach Zusatz in etwas essigsaurem Ammoniak bestimmt hat.

Alle diese kleinen Nebenumstände bleiben aufser Betracht, wenn man den Niederschlag mafsanalytisch als Mangansuperoxyd behandelt. Dieser Methode bleibt nach dem oben Gesagten nur noch wenig hinzuzufügen. Ich erwähnte bereits, dafs bei kleinem Mangangehalte und grofsem Überschusse von Quecksilberoxyd der Niederschlag rotbraun aussieht; er macht alsdann den Eindruck eines Mangansuperoxyd enthaltenden Quecksilberoxydes. Um zu verhindern, dafs dieses Quecksilberoxyd sich nicht als Oxalat ausscheidet, sind der Oxalsäurelösung etwas gröfsere Mengen Salzsäure, als angegeben, hinzuzufügen; man bemesse diese jedoch nur nach einigen Tropfen.

Ferner mufs ich noch ein Metall erwähnen, welches bei Erzanalysen die mafsanalytische Bestimmung beeinträchtigen könnte, das Blei. Dieses fällt wie Mangan aus salpetersaurer Lösung durch Quecksilberoxyd und Brom vollständig als Superoxyd aus, so vollständig, dafs ich Veranlassung habe, daraufhin eine Methode der Bestimmung desselben auszuarbeiten; ich hoffe auf diesen Gegenstand in kürzester Zeit zurückkommen zu können.

Als Belege teile ich nunmehr die folgenden Analysen mit, bei welchen mit A und B die gewichts- und mafsanalytischen Resultate nach beschriebener Methode bezeichnet sind; das Material verdanke ich zum grofsen Teile der Güte des Herrn Dr. FRIEDRICH C. G. MÜLLER, von welchem auch eine Anzahl der mitgeteilten Kontrollanalysen nach andrer Methode stammen.

1. Ferromangan. In 2 Proben, deren Identität mir unbekannt war, hatte ich nach meiner Chromsäure-Permanganat-Methode vor mehreren Monaten 81,3 jetzt 81,21 p. z. Mangan gefunden.

   A. Gewichtsanalyse. 1 g = 500 ccm, davon 250 ccm = $^1/_2$ g zur Fällung.

		a.		b.	
Unreines Mn_3O_4:		0,5683 g		0,5680	
darin					
Fe_2O_3 :		0		0	
$NiO+ZnO$:		0,0038		0,0030	
Reines Mn_3O_4	Differenz:	0,5643	=81,24 p. z.	0,5650	81,40 p. z.
	bestimmt:	0,5641		0,5656	

Im unreinen Mn_3O_4 ist reines Mn_3O_4

a: 99,27 p. z.
b: 99,52 p. z.

B. Mafsanalyse: 81,32 und 81,22 p. z. : Mittel 81,27 p. z. Mn.

2. Ferromangan, andren Ursprunges wie 1, hatte nach der Permanganatmethode 70,28 p. z. Mn. ergeben.

A. Gewichtsanalyse. 1 g = 500 ccm, davon 250 ccm = 1 g zur Fällung.

	a.		b.	
Unreines Mn_3O_4:	0,4912 g		0,4931 g	
darin				
Fe_2O_3 :	0		0	
$NiO+ZnO$:	0,0054		0,0043	
Reines Mn_3O_4 Differenz:	0,4859	=69,92 p. z.	0,4870	=70,12 p. z.
Reines Mn_3O_4 bestimmt:	0,4852		0,4869	

Im unreinen Mn_3O_4 reines Mn_3O_4

a: 98,88 p. z.
b: 99,11 p. z.

B. Mafsanalyse: 96,97 p. z. und 69,81 : Mittel 69,89 p. z. Mn.

3. Spiegeleisen, hatte nach der Permanganatmethode 20,13 (Dr. Müller) und 20,10, gewichtsanalytisch nach Acetatfällung 20,01 p. z., im Mittel 20,08 p. z. Mn ergeben.

A. Gewichtsanalyse.

a und b: 2 g = 500 ccm, davon 375 ccm = $1^1/_2$ g zur Fällung
c: 1 „ = 500 „ „ 250 „ = $^1/_2$ „ „ „

	a.		b.		c.	
Unreines Mn_3O_4:	0,4222 g		0,4218 g		0,1436 g	
darin						
Fe_2O_3 :	0		0		0	
$NiO+ZnO$:	0,0050 „		0,0045 „		0,0032 „	
Reines Mn_3O_4						
Differenz:	0,4172 „	=20,01 p. z.	0,4173 „	=20,05 p. z.	0,1404 „	=20,16 p. z.
bestimmt:	0,4173 „		—		0,1397 „	

Im unreinen Mn_3O_4 reines Mn_3O_4

a.: 98,82 p. z.
b.: 98,94 p. z.
c.: 97,52 p. z.

B. Mafsanalyse: 20,07 — 20,14 — 20,13; im Mittel: 20,11 p. z.

4. Spiegeleisen, hatte nach der Permanganatmethode 16,77 p. z. Mn ergeben.

A. Gewichtsanalyse: 2 g = 500 ccm, davon 250 ccm = 1 g zur Fällung.

Unreines Mn_3O_4: 0,2372 g
darin
Fe_2O_3 : 0
NiO+ZnO: 0,0022 „
Reines Mn_3O_4 {Differenz: 0,2350 „ / bestimmt: 0,2349 „} = 16,92 p. z.

Im unreinen Mn_3O_4 reines Mn_3O_4 99,05 p. z.

B. Mafsanalyse: 16,94 p. z. Mn.

5. Spiegeleisen, hatte nach der Permanganatmethode 10,13 (Dr. Müller) und 10,06, im Mittel 10,09 p. z. Mn ergeben.

A. Gewichtsanalyse 5 g = 500 ccm, davon 100 ccm = 1 g zur Fällung.

	a.		b.	
Unreines Mn_3O_4:	0,1413 g		0,1407 g	
darin				
Fe_2O_3 :	0		0	
NiO+ZnO:	0,0031 „		0,0024 „	
Reines Mn_3O_4 Differenz:	0,1382 „	= 9,95 p. z.	0,1383 „	9,95 p. z.
Reines Mn_3O_4 bestimmt:	0,1384 „		—	

Im unreinen Mn_3O_4 reines Mn_3O_4
a.: 97,87 p. z.
b.: 98,29 p. z.

B. Mafsanalyse: 10,01 und 10,01 p. z. Mn.

6. Spiegeliges Eisen.

A. Gewichtsanalyse: 5 g = 500 ccm, davon 100 ccm = 1 g zur Fällung.

	a.		b.	
Unreines Mn_3O_4:	0,0858 g		0,0846 g	
darin				
Fe_2O_3 :	0		0	
NiO+ZnO:	0,0021 „		0,0017 „	
Reines Mn_3O_4 Differenz:	0,0837 „	= 6,04 p. z.	0,0839 „	= 6,03 p. z.
Reines Mn_3O_4 bestimmt:	0,0843 „		0,0836 „	

B. Mafsanalyse: 6,05 und 6,05 p. z. Mn.

7. Thomaseisen, hatte gewichtsanalytisch (Abscheidung des Eisens als basisches Sulfat und Bestimmung von Mn_3O_4 nach von Jüptners Methode durch Glühen des eingedampften Manganacetates nach Abscheidung von NiO+CoO) 3,48 p. z., nach der Permanganatmethode 3,55 — 3,59 — 3,48 p. z., im Mittel 3,52 p. z. Mn ergeben.

A. Gewichtsanalyse: 5 g = 500 ccm, davon 100 ccm = 1 g zur Fällung.

	a.		b.	
Unreines Mn_3O_4:	0,9502 g		0,0505 g	
darin				
Fe_2O_3 :	0,0007 „		0,0010 „	
$NiO+ZnO$:	0,0015 „		0,0016 „	
Reines Mn_3O_4 Differenz:	0,0486 „	= 3,45 p. z.	0,0479 „	= 3,46 p. z.
Reines Mn_3O_4 bestimmt:	0,0478 „		0,0482 „	

Im unreinen Mn_3O_4

a.: 95,59 p. z. Mn_3O_4 und 1,59 p. z. Fe_2O_3
b.: 95,14 p. z. „ „ 1,98 p. z. „

B. Mafsanalyse: 3,58 und 3,54, im Mittel 3,56 p. z. Mn.

8. Siliciumeisen, hatte nach der Permanganatmethode 0,707 p. z. Mn ergeben.

A. Gewichtsanalyse:

10 g = 1000 ccm, davon 250 ccm = $2^1/_2$ g z. Fällung.

Unreines Mn_3O_4: 0,0274 g
darin
Fe_2O_3 : 0
$NiO+ZnO$: 0,0041 „
Reines Mn_3O_4 Differenz: 0,0233 „ } = 0,663 p. z.
Reines Mn_3O_4 bestimmt: 0,0228 „

Im unreinen Mn_3O_4 reines Mn_3O_4 84,12 p. z.

Der Si-Gehalt dieses Eisens ist = 9 p. z.; der Niederschlag enthielt keine erkennbaren Mengen SiO_2.

B. Mafsanalyse: 0,689 und 0,680, im Mittel 0,684 p. z.

9. Thomasstahl, hatte nach Gewichtsanalyse andrer Methode 0,596 p. z., nach Hampes Chloratmethode 0,600 und 0,603 p. z., nach der Permanganatmethode 0,607 — 0,607 — 0,603 p. z., im Mittel 0,603 p. z. Mn ergeben.

A. Gewichtsanalyse: 10 g 9,86 g = 500 ccm, davon 250 ccm entsprechend 5 g Stahl unter Berücksichtigung des Volumens des Eisenniederschlages zur Fällung.

Unreines Mn_3O_4: 0,0443 g
darin
Fe_2O_3 : 0,0004 „
$NiO+ZnO$: 0,0018 „

Reines Mn_3O_4, Differenz: 0,0421 „ = 0,606 p. z. Mn.

Im unreinen Mn_3O_4: 95,03 p. z. Mn_3O_4 und 0,90 p. z. Fe_2O_3.

B. Mafsanalyse nicht ausgeführt.

10. **Tiegelstahl**, hatte gewichtsanalytisch 1,42 (Dr. MÜLLER), 1,491 und 1,493, nach der Permanganatmethode 1,504 p. z. Mn, im Mittel 1,477 p. z. Mn ergeben.

A. **Gewichtsanalyse**: $13^2/_3$ g = 1000 ccm, davon 375 ccm = 5,05 g (mit Berücksichtigung des Volumens des Eisenniederschlages) zur Fällung.

		a.		b.	
Unreines Mn_3O_4:		0,1082 g		0,1087 g	
darin					
Fe_2O	:	0,0010 „		0,0017 „	
$NiO + ZnO$	:	0,0039 „		0,0035 „	
Reines Mn_3O_4	Differenz:	0,1033 „	= 1,471 p. z.	0,1035 „	= 1,474 p. z.
	bestimmt:	0,1031 „		0,1034 „	

Im unreinen Mn_3O_4:

a: 95,11 p. z. Mn_3O_4 und 0,92 p. z. Fe_2O_3.
b: 95,07 p. z. Mn_3O_4 und 1,56 p. z. Fe_2O_3.

B. **Maſsanalyse**: 1,491 und 1,491 p. z. Mn.

11. **Tiegelstahl**, hatte gewichtsanalytisch 0,830 (Dr. MÜLLER) — 0,830 — 0,842 p. z., nach der Permanganatmethode 0,866 p. z., im Mittel 0,841 p. z. Mn ergeben.

A. **Gewichtsanalyse**: $13^1/_3$ g = 1000 ccm, davon 375 ccm = 5,05 g zur Fällung.

		a.		b.	
Unreines Mn_3O_4:		0,0634 g		0,0635 g	
darin					
Fe_2O_3	:	0,0007 „		0,0008 „	
$NiO + ZnO$	:	0,0033 „		0,0033 „	
Reines Mn_3O_4	Differenz:	0,0594 „	= 0,846 p. z.	0,0594 „	= 0,846 p. z.
	bestimmt:	0,0593 „		—	

B. **Maſsanalyse**: 0,878 und 0,878 p. z. Mn.

12. **Tiegelstahl**, hatte gewichtsanalytisch 0,43 (Dr. MÜLLER), nach der Permanganatmethode 0,427 p. z. im Mittel ergeben.

A. **Gewichtsanalyse**: $13^1/_3$ g = 1000 ccm, davon 375 ccm = 5,05 g zur Fällung.

		a.		b.	
Unreines Mn_3O_4:		0,0312 g		0,0310 g	
darin					
Fe_2O_3	:	0		0	
$NiO + ZnO$	:	0,0018 „		0,0014 „	
Reines Mn_3O_4	Differenz:	0,0294 „	= 0,420 p. z.	0,0296 „	= 0,423 p. z.
	bestimmt:	0,0295 „		0,0298 „	

B. **Maſsanalyse**: 0,421 und 0,418, im Mittel 0,420 p. z. Mn.

13. **Tiegelstahl**, hatte kolorimetrisch 0,35 (Dr. MÜLLER), gewichtsanalytisch 0,302 und 0,301 p. z., nach der Permanganatmethode 0,333 p. z., im Mittel 0,328 p. z. Mn ergeben.

A. Gewichtsanalyse: $13^1/_3$ g = 1000 ccm, davon 375 ccm = 5,05 g zur Fällung.

		a.		b.	
Unreines Mn_3O_4:		0,0224 g		0,0250 g	
darin					
Fe_2O_3	:	0 „		0,0010 „	
$NiO+ZnO$	:	0,0015 „		0,0020 „	
Reines Mn_3O_4	Differenz:	0,0209 „	=0,297 p. z.	0,0220 „	=0,312 p. z.
	bestimmt:	0,0207 „		—	

B. Mafsanalyse: 0,316 und 0,307 p. z., im Mittel 0,312 p. z. Mn.

Im unreinen Mn_3O_4

a: 93,30 p. z. Mn_3O_4
b: 88,88 p. z. „ und 4,00 p. z. Fe_2O_3.

Aus dem Vergleiche dieser Analysen geht hervor, dafs ebenso die mafsanalytische wie die gewichtsanalytische Bestimmung, letztere unter Berücksichtigung der verunreinigenden Oxyde, Resultate gibt, deren Übereinstimmung sowohl untereinander wie mit denjenigen andrer Methoden nichts zu wünschen übrig läfst, und jede in gleicher Weise Anwendung auf Eisensorten mit sehr hohen wie mit sehr niedrigen Mangangehalten finden kann.

Die Gewichtsanalyse, für sich betrachtet, gibt absolut genaue Resultate, wenn man die Summe von Eisenoxyd und der durch Glühen in Oxyde übergeführten, durch Schwefelammonium gefällten und alsdann in Essigsäure unlöslichen Oxyde im unreinen Manganoxyduloxyd von diesem in Abzug bringt. Wenn man sich hiernach eine nochmalige Fällung des Mangans ersparen kann, so bleibt doch noch die Bestimmung der fremden Oxyde eine unbequeme Zugabe.

Untersuchen wir nun die Analysen darauf, ob ein annähernd konstantes Verhältnis zwischen Mn_3O_4, resp. $Mn_3O_4 + Fe_2O_3$ und $NiO+ZnO$ anderseits zu ermitteln ist. Wenn wir das Siliciumeisen Nro. 8 dieser Betrachtung ausschliefsen, so finden wir, dafs das unreine Mn_3O_4 aus den Ferromanganen und Roheisen weit geringere Mengen $NiO+ZnO$ enthält als dasjenige aus den Stahlen. Obwohl ich eine getrennte Bestimmung von NiO und ZnO unterlassen habe, so liefs doch schon die sehr dunkle Farbe der gemischten Oxyde auf ein Vorwalten von NiO schliefsen. Und dadurch erklärt sich auch das abweichende Verhältnis der Oxyde aus den Roheisen und Stahlen zueinander; in letzteren wird infolge der gröfseren Oxydationsfähigkeit des Mangans auf dieses bezogen ein höherer Prozentsatz Nickel kommen als in ersteren, was auch wohl von Siliciumeisen gilt.

Die Mn_3O_4 aus den Ferromanganen und Roheisen enthalten im Durchschnitt 1,59 p. z. $NiO+ZnO$, aber mit Schwankungen 2,88 p. z. bis 0,48 p. z. Hierauf eine Korrektion zu gründen, scheint mir hinsichtlich der hochmanganhaltigen Legierungen gewagt. Anders liegt es bei den Stahlen; im Durchschnitt wurden in den aus diesen gewonnenen Mn_3O_4 4,93 p. z. $NiO+ZnO$ gefunden; die Schwankungen sind allerdings relativ grofs, reduzieren sich aber infolge der niedrigen Mangangehalte in absolutem Sinne so, dafs man doch nur sehr wenig von der Wahrheit abweicht, wenn man von dem gefundenen Mn_3O_4 die Verunreinigung durch Fe_2O_3 abzieht, welche in kurzer Zeit mittels Chamäleon oder durch Acetatfällung ermittelt werden kann, und den Rest mit 0,95 multipliziert. Immerhin wird so eine analytische Operation gespart. Eine Gegenüberstellung aller analytisch und der durch Korrektion gefundenen Resultate ergibt:

	Mittel aller analytischen Resultate. p. z.	Durch Korrektion gefunden. p. z.	+ oder —
Nro. 9: Thomasstahl	0,603	0,600	— 0,003
„ 10: Tiegelstahl	1,479	a. 1,452	— 0,027
„ 10: „	„	b. 1,449	— 0,030
„ 11: Tiegelstahl	0,850	a. 0,859	+ 0,009
„ 11: „	„	b. 0,859	+ 0,009
„ 12: Tiegelstahl	0,423	a. 0,422	— 0,001
„ 12: „	„	b. 0,420	— 0,003
„ 13: Tiegelstahl	0,315	a. 0,303	— 0,012
„ 13: „	„	b. 0,325	— 0,009

Es erübrigt noch einige Versuche der Manganfällung ohne vorhergegangene Abscheidung des Eisens zu erwähnen.

Da salpetersaures und schwefelsaures Eisenoxyd durch Quecksilberoxyd nicht gefällt wird, war zu vermuten, dafs die direkte Fällung des Mangans aus einer solchen Lösung nur insofern beeinträchtigt wird, als sich dem Niederschlage verhältnismäfsig geringe Mengen Eisenoxyd beigesellen, welche wohl die gewichtsanalytische Bestimmung des Mangans erschweren können, auf die mafsanalytische aber ohne Einflufs sind. Eigentümlicherweise stellte sich indessen heraus, dafs beträchtliche Eisenmengen die Manganfällung in hohem Grade beeinträchtigen, sie mindestens sehr verzögern, wenn nicht überhaupt unmöglich machen. So erhielt ich aus den Spiegeleisen Nro. 3 und 5 nach 10 Minuten lang unterhaltenem Kochen bei reichlichem Überschusse von Quecksilberoxyd und Brom nur einen kleinen Bruchteil des vorhandenen Mangans gefällt. — Zur Zufriedenheit indessen fiel das Verfahren bei den beiden Ferromanganen aus; die mafsanalytische Bestimmung der Niederschläge ergab in

Nro. 1: 81,46 p. z. Mangan.
„ 2: 70,03 p. z. „

Wiesbaden, im Dezember 1886. MEINEKE.

Zersetzung der Zinnchlorürlösungen.

Bekanntlich haben die zu Titrierzwecken verwandten Zinnchlorürlösungen die unangenehme Eigenschaft, sich rasch durch Sauerstoffaufnahme zu verändern. Auffallend erschien es jedoch bisher, dafs sich dieselben, selbst wenn sie einen grofsen Überschufs freier Salzsäure enthalten, dabei stark trüben unter Abscheidung eines weifsen opaken Körpers, der mitunter mit einer mehr gelblichen durchscheinenden Substanz gemischt ist, und in einer solchen stark salzsauren Lösung beobachtete ich sogar einmal einen sehr starken, aber ganz durchscheinenden gallertigen Absatz. Hierdurch an eine Mitteilung von MALLET (*Chem. News.* **26.** 262) erinnert, der eine Chlorzinnsäure von der Zusammensetzung $SnO_2HCl = SnO\langle^{Cl}_{OH}$ beschrieb, habe ich diesen gallertigen Absatz untersucht, ihn zunächst durch Dekantation mit Wasser gewaschen und unter dem Exsikkator getrocknet, wobei er zu einer dem Gummi arabicum ähnlichen Masse eintrocknete. Erhitzt gab er Salzsäure ab; die Bestimmung des Chlorgehaltes durch Erhitzen mit reinem Natriumkarbonat im Tiegel, Ausziehen mit Wasser und Fällung der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat ergab jedoch einen Gehalt von blofs 2,65 p. z. Chlor, während MALLETS Chlorzinnsäure über 19 p. z. verlangt. Der gallertige Absatz war also wahrscheinlich ein Gemisch der letzteren mit Zinnsäurehydrat. Jüngst beschrieb R. ENGEL (*Berl. Berichte.* Referate. 1886. S. 661) eine Verbindung von der Zusammensetzung $SnCl_4 + 2HCl + 6H_2O$. Eine nähere Untersuchung obigen Körpers, den ich zum zweiten male nicht mehr erhielt, wäre vielleicht gelegentlich anderseits möglich.

ED. DONATH.

Die Bestimmung des Glycerins im Wein etc.

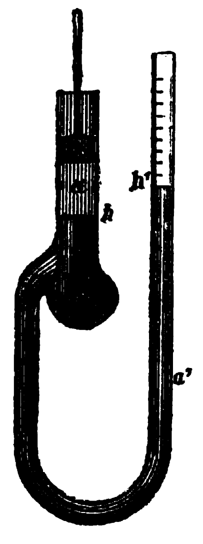
Nachdem ich die Abhandlung LEGLERS, *Rep. d. anal. Ch.* 1886. Nr. 47, gelesen habe, will es mir scheinen, als ob die von LEGLER in Vorschlag gebrachte Oxydationsmethode Resultate liefern wird, welche mit den Resultaten der von mir beschriebenen Methode der Bestimmung eines glycerinhaltigen und glycerinfreien Extraktes und Berechnung des Glycerins aus der Differenz beider Extrakte, *Rep. d. anal. Ch.* 1886. Nr. 23, gut übereinstimmen werden. Da es mir selbst an Zeit zur Anstellung vergleichender Versuche fehlt, so erlaube ich mir diese Mitteilung in der Hoffnung, dafs vielleicht Kollegen, die sich für die Sache interessieren, Veranlassung zur Anstellung solcher Versuche nehmen möchten. Die Methode der Bestimmung glycerinhaltigen und glycerinfreien Extraktes dürfte vor der Oxydationsmethode den Vorzug erheblich gröfserer Einfachheit haben.

Stettin. R. BENSEMANN.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Apparat zur Bestimmung des spez. Gewichtes fester und flüssiger Körper, von P. Raikow und N. Prodanow. Der vorliegende Apparat besteht aus einer kommunizierenden Röhre aa^1, deren rechter Schenkel dünn ausgezogen und mit einer ccm-Skala versehen ist. Der linke Schenkel ist breiter und bildet in seiner Mitte eine blasenförmige Ausstülpung *b*, worin die zu untersuchenden Körper eingebracht werden. Bringt man Wasser in die Röhre, so werden die Niveaus in beiden Schenkeln infolge der Kapillarität auf verschiedenen Höhen liegen, z. B. *h* und h^1. Man markiert dieselben und bringt darauf den Körper, dessen spez. Gewicht gesucht wird, in die Ausstülpung *b*. Ein Teil des Wassers wird durch den eingetauchten Körper verdrängt, wodurch die Niveaus in beiden Schenkeln aufsteigen. Wird jetzt durch Komprimieren der über der Flüssigkeit stehenden Luft mittels eines Kolbens *k* das Flüssigkeitsniveau im linken Schenkel bis auf die ursprüngliche Höhe herabgedrückt, so ergibt das Volumen des Wassers, welches sich über dem ursprünglichen Strich im rechten Schenkel befindet, unmittelbar das Volumen des eingetauchten Körpers, woraust sich in der bekannten Weise sein spez. Gewich bestimmen läfst.



Soll das spez. Gewicht einer Flüssigkeit mittels dieser Vorrichtung bestimmt werden, so bringt man in die Röhre solche Flüssigkeit, welche mit der zu bestimmenden sich nicht mischt, markiert die Niveaus in den beiden Schenkeln und wiegt die Röhre mit der Flüssigkeit zusammen. Darauf bringt man in den linken Schenkel von der Flüssigkeit, deren spez. Gewicht gesucht wird, stellt ihr Niveau auf die ursprüngliche Höhe und bestimmt, wie früher, die Volumenzunahme im rechten Schenkel. Wird die Röhre mit den beiden Flüssigkeiten zusammen gewogen, so erhält man leicht das Gewicht der betreffenden Flüssigkeit in der Röhre und durch Division desselben mit dem Volumen ihr spez. Gewicht.

Mittels dieser Vorrichtung läfst sich das spez. Gewicht einer Flüssigkeit auch dann bestimmen, wenn sie nur in kleiner Quantität vorliegt. (*Chemiker-Ztg.* 1886. 1556.)

Eine neue und einfache Methode zur Bestimmung des Fluors, besonders anwendbar für Handelsphosphate, von A. Chapman. Die Methode basiert auf der Thatsache, dafs durch saures Ammoniumacetat (Ammoniak, welches durch mehr als die erforderliche Menge Essigsäure neutralisiert ist) Fluorcalcium niedergeschlagen wird, während phosphorsaurer Kalk in Lösung bleibt.

2,5 g der zu untersuchenden Substanz werden zur Unlöslichmachung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde in verdünnter Salzsäure eine kurze Zeit im Platintiegel geglüht und mit kleinen Mengen 10 p. z. Salzsäure, welche öfter erneuert werden, in einer Reibschale fein zerrieben, filtriert und ausgewaschen.

Filtrat und Waschwasser füllt man auf zu 250 ccm und gieſst 100 ccm davon in das saure Ammoniumacetat, worauf sich Fluorcalcium niederschlägt und Kaliumphosphat in Lösung bleibt. Der Niederschlag von Fluorcalcium wird wie gewöhnlich abfiltriert, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Hat man die Substanz vorher nicht geglüht, so wird das Fluorcalcium mit dem Eisen und Thonerdephosphat zusammen niedergeschlagen, und man müſste daher das letztere besonders bestimmen und von dem Gesamtniederschlag in Abzug bringen. (*Chemical News*. 1886. Vol. LIV. 287.)

Über Scheidung des Quecksilbers und Palladiums voneinander und von Blei, Kupfer und Wismut, von Th. Rosenbladt. Auf Grundlage der Resultate dieser Untersuchungen, welche sich mit der Einwirkung von thiokohlensaurer Kalilösung auf verschiedene Metalle beschäftigen, scheint es wahrscheinlich, daſs Palladium und Quecksilber von Blei, Kupfer und Wismut durch thiokohlensaures Kali genau geschieden werden können. (*Zeitschrift für anal. Chemie*. 1887. 15.)

Jodometrische Bestimmung von Schwefelzink und Schwefelcadmium, von P. von Berg. Läſst man auf frisch gefälltes Schwefelzink eine Jodlösung von bekanntem Gehalt und verdünnte Salzsäure einwirken, so erfolgt fast momentan Lösung, es bildet sich Zinkchlorid, während der gleichzeitig frei werdende Schwefelwasserstoff durch das Jod unter Bildung von Jodwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zerlegt wird.

$$ZnS + 2HCl + 2J = ZnCl_2 + 2HJ + S.$$

Titriert man nun nach erfolgter Reaktion das noch freie Jod mit unterschwefligsaurem Natron, so ergibt die Differenz die zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs verbrauchte Jodmenge, woraus sich leicht das Gewicht des Schwefelzinks berechnen läſst. Achtet man bei der Ausführung der Analyse darauf, daſs eine vollständige Lösung stattfindet, so kann man mittels dieser Methode recht befriedigende Resultate erhalten. Kobalt und Nickel lassen sich nicht in gleicher Weise bestimmen, weil sich Schwefelkobalt und Schwefelnickel in Salzsäure und Jod nicht lösen.

Die Genauigkeit der Bestimmung des Mangans nach dieser Methode wird durch die leichte Oxydierbarkeit des Schwefelmangans beeinträchtigt; Verf. erhielt bei seinen Versuchen nur ca. 95 $^0/_0$ der angewandten Manganmenge. (*Zeitschrift f. anal. Chemie*. 1887. 23.)

Über quantitative Borsäurebestimmung, von TH. ROSENBLADT. Die grüne Flammenfärbung der Borsäure beruht bekanntlich auf der Dissociation des gebildeten borsauren Äthyläthers, welcher bei 120° siedet. Der entsprechende Methyläther zeigt dieselbe Flammenfärbung und siedet bereits bei 65° C. Gestützt auf diese Thatsache der leichten Verflüchtigung des Boräthers gelingt es, die leichte Ätherifikation der Borsäure zur quantitativen Bestimmung derselben zu benutzen. Bringt man zu diesem Zweck 0,2—0,3 g borsaures Natron, 0,5 g Schwefelsäure von 1,8 spez. Gewicht und 10 ccm Methylalkohol in eine Retorte und erwärmt dieses Gemisch auf dem Wasserbade, so kann man die Borsäure vollständig verflüchtigen, wenn man öfter den Methylalkohol erneuert. Nachdem die Destillation beendet, fügt man 10 ccm einer Lösung kohlensauren Ammons (1 zu 10) hinzu. Während der Destillation wird in eine Platinschale von 40—60 ccm Inhalt ca. 3 mal so viel Magnesia gebracht, als Borsäure zu bestimmen vorliegt, die Schale mit einem Deckel bedeckt, stark geglüht und gewogen. Die gewogene Magnesia wird in der Schale mit kohlensaurer Ammonlösung befeuchtet, das Destillat in die Schale gebracht, vorsichtig auf Asbestpappe eingedampft, der Rückstand geglüht und abermals gewogen. Die Gewichtszunahme der Schale nebst Inhalt ist gleich dem Gewichte, der in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Borsäure. Die als Belege aufgeführten Resultate sind befriedigend. (*Zeitschrift für anal. Chemie*. 1887. 18.)

Litteratur.

Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel, der Gebrauchsgegenstände, sowie der hierher gehörenden Industriezweige. Herausgegeben von A. HILGER, R. KAYSER, J. KÖNIG, E. SELL. Erster Jahrgang. Das Jahr 1886. Erstes und zweites Heft. Berlin. JULIUS SPRINGER.

Das vorliegende Werk beabsichtigt in regelmäfsigen Zwischenräumen von ungefähr 3 Monaten einen Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiet der Nahrungsmittel-Chemie zu bringen. Wir halten ein derartiges Unternehmen für zeitgemäfs und begrüfsen die ersten beiden Heftchen mit grofser Befriedigung. Die darin gebotenen Mitteilungen sind von Fachleuten verfafst, welche ihrer Aufgabe in jeder Richtung gewachsen sind, und können wir kein besseres Lob dem bis jetzt Erschienenen erteilen, als wenn wir dasselbe als eine Ergänzung des klassischen Werkes: *Die Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel* von KÖNIG, bezeichnen. Mögen die folgenden Nummern fortfahren auch fernerhin eine solche Ergänzung zu bieten.

Die Analyse der Milch. Anleitung zur qualitativen und quantitativen Untersuchung dieses Sekretes für Chemiker, Pharmazeuten und Ärzte, von Dr. med. EMIL PFEIFFER in Wiesbaden. Wiesbaden. J. F. BERGMANN. 1887.

Will man in einem bestimmten, zur Analyse übergebenen Milchquantum möglichst alle Bestimmungsmethoden zur Anwendung bringen und möglichst viele Stoffe quantitativ bestimmen, so empfiehlt es sich, da das zur Verfügung stehende Milchquantum zuweilen sehr klein sein kann, einen bestimmten Gang der Analyse einzuschlagen.

Das erste, was mit der Milch vorzunehmen ist, ist die Prüfung ihrer Reaktion, da diese sich am schnellsten zu verändern pflegt, resp. sich sehr leicht im Laufe der Untersuchung verändern kann. Ist die Milch sauer oder stark sauer, so kann, falls ein hinreichendes Quantum derselben zur Verfügung steht, sofort die für die Säurebestimmung erforderliche Quantität abgemessen und die Säurebestimmung ausgeführt werden.

Hierauf erfolgt die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, da diese das gröfste Milchquantum erfordert.

Nachdem das spez. Gewicht ermittelt ist, wird zur Abwägung der für die Bestimmung der Eiweifskörper, des Fettes und des Milchzuckers notwendigen Quantität geschritten.

Gleichzeitig wird von dem noch übrigen Teile der Milch eine kleine Menge, circa 3—4 g, zur Bestimmung der Trockensubstanz abgewogen.

Nachdem die zu letzterer Bestimmung benutzte Platinschale oder das Platinschiffchen im Trockenschranke untergebracht ist, wird zur Fällung der Eiweifskörper in dem abgewogenen Milchquantum übergegangen.

Der Eiweifsniederschlag enthält, wenn das Filtrat von demselben klar ist, alles Fett der Milch eingeschlossen. Nachdem die Fällung der Eiweifskörper und die Abfiltrierung resp. das Auswaschen des Niederschlages vollendet ist, wird in dem Filtrat der Zucker bestimmt. Das unterdessen getrocknete Filter mit dem Eiweifsniederschlage wird hierauf gewogen und mit Äther extrahiert zur Bestimmung der Butter.

Dann wird dasselbe geglüht zur Ermittelung der in dem Eiweifsniederschlage enthaltenen Salze.

Endlich wird in der in der Platinschale (resp. dem Schiffchen) abgewogenen Milchmenge, nachdem dieselbe 14—18 Stunden im Trockenschranke getrocknet wurde, die Trockensubstanz bestimmt und zur Auffindung der feuerbeständigen Salze die Schale geglüht.

F.

Kleine Mitteilungen.

Karpfen-Fütterungs-Versuche, von Klien. Diese in der Versuchsstation Königsberg ausgeführten Versuche ergaben, dafs diejenigen Futterstoffe, welche das weiteste Nährstoffverhältnis hatten, am wenigsten für den Karpfen von Vorteil waren, während die proteïnreichen Futterstoffe (Blutmehl, Lupinen und Erbsen) von diesen Tieren nicht nur gut vertragen sondern auch mit Gewinn (Gewichtszunahme) an dieselben verfüttert wurden. Entschieden ungünstig wirkten die sehr stärkemehlreichen Futterstoffe (Mais, Reis etc.), denn die Stärkekörner schienen nicht nur unverdaut den Darmkanal zu durchwandern, sondern schliefslich auch noch tödlich (in der Gefangenschaft) zu wirken, indem die Darmwände des Versuchskarpfens bei der Sektion sich sehr entzündet

zeigten. Wurde Baumwollsaatkuchenmehl anstatt Lupinen u. s. w. gefüttert, so erkrankten und starben die Fische bald. Bei der Sektion dieser Tiere fand man dann, dafs der Darm stark gerötet und mit Eiter angefüllt war; darum für Fische nicht zu empfehlen. (*Ind.-Bl.* 1886. 407.)

Methode, zu prüfen, ob feste Gegenstände, Mauern, Torf u. s. w. lufttrocken sind oder nicht, von J. Nessler. Wird dünnes Holz oder Pappendeckel an eine feuchte Wand gehängt, so biegen sich diese Platten bekanntlich sehr bald in der Weise, dafs nach der Wand hin eine Wölbung entsteht. Wenn man einen sehr dünnen Körper, der sehr rasch Wasser anzieht, in gleicher Weise an einen feuchten Gegenstand hält, so findet die Wölbung augenblicklich statt. Ganz besonders geeignet hierzu ist dünnes Gelatinepapier, wie es von Photographen verwendet wird und von Papierhandlungen bezogen, aber auch mit Leichtigkeit in folgender Weise dargestellt werden kann: Ein möglichst dünnes Blättchen Gelatine, wie solche im Handel vorkommen, wird in Wasser eingeweicht, bis dasselbe recht weich ist (etwa 1/4 Stunde), dann wird es auf einer mit Fett angestrichenen Glasplatte so ausgebreitet und auseinander gezogen, dafs die ursprünglich vorhandenen dickeren Stellen verschwinden, und hierauf an der Luft getrocknet. Man schneidet die etwa dickeren oder unebenen Ränder weg, um ein Blättchen von 50 bis 60 qcm zu erhalten. Diese Blättchen sind jetzt für Feuchtigkeit so empfindlich, dafs, wenn man ein Fliefspapier anfeuchtet, mit einem andren abtrocknet und mit einem dünnen Fliefspapier, darauf mit dem Gelatineblättchen bedeckt, dieses letztere sich rasch biegt, auch wenn man an dem unmittelbar darunter liegenden Fliefspapier Feuchtigköit nicht bemerkt. Die geringe Menge Wasserdampf, welche durch das Fliefspapier dringt, genügt, die Biegung des Gelatinepapiers zu bewirken.

Verf. konnte in der Weise in Zimmern eines neuerbauten Hauses alle jene Stellen herausfinden, wo die Mauern nachträglich verputzt wurden, auch da, wo die Farbe des Verputzes Feuchtigkeit nicht mehr erkennen liefs. Torf, der schon Wochen lang gelagert war, erwies sich noch im Innern der Stücke als feucht. (*Chemiker-Ztg.* 1886. 1555.)

Geheimmittel. Ein interessanter Fall eines Geheimmittelschwindels wurde am 23. November 1886 vor der Strafkammer des Landgerichts in Gera verhandelt. Der Gärtner D. in Pohlitz kam auf die Idee, sich von einem Wiener Zahntechniker zwei Flaschen Haschischtinktur kommen zu lassen, um damit einen neuen Geheimmittelhandel zu begründen. Es wurden daraus Fläschchen mit 100 Tropfen hergestellt, von denen das Stück 10 Mk. kostete. Diese Tinktur wurde nun in gröfseren Städten durch Prospekte angepriesen. Eine in Leipzig vorgenommene Untersuchung stellte den Wert der Flasche auf 25 Pf. fest, und der dasige Kreisphysikus bezeichnete die Flüssigkeit als gesundheitsgefährlich. Das Urteil lautete auf 300 Mk. Geldstrafe oder 1 Monat Gefängnis, sowie Tragung der Kosten. (Beil. d. *Ind.-Bl.* 1886. 244.)

Verfahren zur Verarbeitung der Thomasschlacke, von L. Blum. Gleich nachdem die ersten Düngungsversuche mit roher Thomasschlacke zufriedenstellend ausgefallen waren, liefs Verfasser die Löslichmachung der Phosphorsäure, für welche er ein Verfahren ausgearbeitet hatte, fallen. Es handelt sich heute darum, ein solches zu finden, welches die Mahlung der Schlacke umgeht. Zu diesem Zwecke schlägt er vor, die flüssige Schlacke mit einem, unter einem Drucke von 2—4 at. freiwerdenden Dampfstrahle während des Ablassens der Schlacke aus dem Konverter zu behandeln. Die Ausführung des Verfahrens ist mithin mit jenem der Herstellung von Schlackenwolle identisch. Es dient z. B. dazu eine mit einem Ventil versehene Dampfleitung, welche unter der Stelle ausmündet, wo die Ausflufsöffnung des Konverters sich befindet, wenn derselbe zum Abstich gekippt ist. Sie wird von den Dampfkesseln des Stahlwerkes gespeist. Der Dampfstrahl mufs horizontal austreten, und zwar zu einer Seite hin, wo Raum und Bequemlichkeit des Betriebes es gestatten.

Ist der Entphosphorungsprozefs in der Birne beendet, dann wird das Ventil der Dampfleitung geöffnet, die Birne umgekippt, und die flüssige Schlacke fliefst

gerade vor der Mündung der Leitung in den ausströmenden Dampfstrahl, welcher dieselbe Einwirkung darauf hervorbringt, wie bei der Herstellung von Schlackenwolle. Da die Thomasschlacke jedoch stets viel überschüssigen Kalk enthält, so resultiert hierbei keine Schlackenwolle, sondern höchstens ein faseriges Schlackenmehl, welches zu Düngungszwecken keiner weiteren Zerkleinerung mehr bedarf.

Arbeitet ein Stahlwerk infolge eines Zuschlages von Flufsspat oder Alkalisalzen mit einer leichtflüssigen Schlacke, so kann man die Schlacke aus dem Konverter in einen Wagen abstechen und die Verarbeitung derselben durch Dampf aufserhalb des Stahlwerkes vornehmen. Gewöhnliche Thomasschlacke erlaubt diese Manipulation wohl schwerlich, da sie zu strengflüssig ist.

Durch die chemische Einwirkung des Wasserdampfes auf die glühende Schlacke werden die metallischen Granalien oxydiert. Desgleichen wird der Schwefelgehalt der Schlacke teilweise eliminiert infolge der Reaktion: $CaS + H_2O = CaO + H_2S$.

Verfasser glaubt, dafs nach diesem Verfahren die Thomasschlacke sehr günstig verarbeitet werden kann, da die Kosten desselben kaum in Betracht zu ziehen sind. (*Chemiker-Ztg.* 1886. 1556.)

Wasserdichte Papieretiketten. Die angeklebte und angetrocknete Etikette wird zunächst mit einem Überzug von konzentriertem Gummischleim versehen, welchem soviel Alkohol zugesetzt worden ist, als ohne Abscheidung von Gummi möglich. Ist dieser Überzug trocken, so wird eine weitere Lösung von 50 Tln. Mastix und 1 Tl. Storax in 165 Tln. Alkohol mit dem Pinsel aufgetragen. Zur Anfertigung letzterer Lösung nimmt man zweckmäfsig noch 25 Tle. trocknen Sand, welcher den Mastix am Zusammenfliefsen verhindert. (*Hann. Gewerbeblatt.* 1886. 440.)

Über die Gegenwart von freiem Jod in einem Mineralwasser, von Alfred Wanklyn. Bekanntlich ist das Mineralwasser von Woodhall Spa in der Nähe von Lincoln aufserordentlich reich an Bromiden und Jodiden. Eine neuere Untersuchung hat das interessante Resultat ergeben, dafs das Jod in diesem Wasser in freiem Zustande sich befindet, und zwar in so erheblicher Menge, dafs man beim Schütteln des Wassers mit $^1/_{20}$ seines Volumens Schwefelkohlenstoff, das letztere tiefviolett gefärbt erhält. (*The Chemical New.* Vol. 54. 300.)

Zusammensetzung einiger Geheimmittel. (Forts. aus Nr. 4.)

Alpenkräuterthee: Sennesblätter, Huflattich, Ringelblumen, Malvenblätter, Schafgarbe, Flieder etc.

Reichelts indischer Gichtbalsam: Mischung von Alkohol, Rizinusöl und Kajeputöl.

Husten-Heil von Miserre: Sirup.

Mittel gegen Hämorrhoiden: Gepulverte Gerbsäure und zerkleinertes Holz zum Bade.

Salicylsäure-Mundwasser: Rötliche Flüssigkeit, aus Fuchsin, Pfefferminzöl, Alkohol und Salicylsäure zusammengesetzt.

Isländisch Moospasta: Aus Kampfer, Zucker und Leim bestehend.

Mittel gegen Hämorrhoiden: Im wesentlichen Rhabarbertinktur.

Dettroits Zahnessenz und Zahnbalsam: Pfefferminzöl und Karbolsäure nebst Alkohol.

Alpenkräuterwasser: War 1881 als „Chinesische Pferdeessenz" in den Handel gebracht worden und stellte einen wässerigen Auszug von Kiefernadeln, Heusamen und Kalmus dar, was der Verfertiger bei der gerichtlichen Verhandlung selbst zugab. Auf der Flasche befand sich noch die ursprüngliche Etikette „Chinesische Pferdeessenz." Dieselbe war nur mit einem Streifen Papier überklebt, auf dem zunächst „Alpenkräuterextrakt" gedruckt zu lesen war. „Extrakt" wurde später ausgestrichen und durch „Wasser" ersetzt. Die Flasche wurde für 5 Mk. verkauft und als Heilmittel gegen Gicht und Podagra empfohlen.

Edelweifs-Ballensalbe: Lediglich Bleipflaster.

Dr. Netschs Bräuneeinreibung: Mischung aus Nelkenöl, Alkohol und Kreosot.

Hellers Kopfwasser: Parfümierte Flüssigkeit, enthaltend Glycerin und Gerbsäure.

Zölfels Gall- und Magentropfen: Alkoholische Lösung verschiedener Bitterstoffe, unter denen Rhabarber nachgewiesen werden konnte.

Mittel gegen Hämorrhoiden: Tüte gepulverter Gerbsäure und einer Tüte geraspeltes Holz. Beides zum Bade.

Eau de Botot: Alkoholische Mischung aus Anis, Nelken- und Pfefferminzöl.

Eau dentifrice pour les soins de la bouche et la conservation des dents: Mischung von Alkohol, Pfefferminzöl und Sternanis.

Dr. Rommershausens Augenessenz zur Erhaltung, Herstellung und Stärkung der Sehkraft, von F. G. Geiss in Aken a. d. Elbe: Im wesentlichen alkoholischer Auszug von Fenchelsamen mit Saftgrün.

Brumbys Magenwasser: Ein bitterer Likör, enthaltend Kalmus, Ingwer, Anis etc.

Eau dentifrice aromatique pour entretenir la beauté des dents: Mischung aus Ratanhaextrakt, Zimt, Anis und Pfefferminzöl.

Radlauers Spezialmittel gegen Hühneraugen: Kollodium und Salicylsäure.

Dr. Sachs' Mundwasser: Ratanhaextrakt, Pfefferminzöl, Myrrhen und Alkohol.

Hühneraugentod: Salbe mit Salicylsäure.

Keuchhustensaft: Lakritzensaft und Zucker.

Balsamisk Amykos für Toiletten: Parfümierte Borsäurelösung.

Ebermanns Mundwasser: Mischuug von Ratanhaextrakt, Alkohol, Nelken- und Pfefferminzöl.

Haarwasser: Wasser, Alkohol, Glycerin, Bleizucker, Parfüm.

Kaiserzahnwasser: Alkoholische Mischung von Guajakextrakt und Benzoë.

Rosenbalsam — Poitrinage de rose —: Mischung von Fett, Wachs und Blei.

Kochs Fufswasser: Parfümierte 3—5 proz. Borsäurelösung.

Zahnwasser von Bergmann & Co.: Rötliche Flüssigkeit, enthaltend Alkohol, Pfefferminze und Anisöl.

Essers unfehlbares Spezialmittel gegen Hühneraugen und Hornhaut: Kollodium und Salicylsäure.

Choleratropfen: Kampferspiritus mit Opium.

Emplastrum Fodicatorium Paracelsi: Bleipflaster mit Fichtenharz, Terpentin und Kampfer.

Bergöl: Birkentheer.

Universalbalsam vom Apotheker Falkenberg in Königsee: Bräunliche Flüssigkeit, in der Terpentin, Wachholderbeeröl und Anisöl nachgewiesen werden konnte.

Reicheltsche Brustpillen: Lakritzensaft, Zucker, Tolubalsam und Brechwurzel.

Po-Ho: Pfefferminzöl. (Fortsetzung folgt.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 6. VII. Jahrgang. 12. Februar 1887.

Original-Abhandlungen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasphosphat.

Die rasch zunehmende Anwendung der Thomasschlacken seitens der Landwirte macht für die Versuchsstationen wegen der vielen Kontrolluntersuchungen eine Analysenmethode erforderlich, die möglichst einfach und in möglichst kurzer Zeit den Phosphorsäuregehalt des Schlackenmehls genau ermitteln läſst. Nach der Natur des Untersuchungsmaterials ist man bezüglich der eigentlichen Phosphorsäurebestimmung auf die Molybdänmethode angewiesen; die vorbereitenden Operationen für dieselbe, das Aufschlieſsen des Phosphates, sind nach den bisher gemachten Vorschlägen umständlich und zeitraubend, auſserdem im Prinzip verschieden, indem teils oxydierende Agenzien benutzt werden (Schmelzen mit Kaliumchlorat und Natriumkarbonat — Digerieren mit Salpetersäure — mit Salpetersäure und Salzsäure — Behandeln mit Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, O. Brunnemann[1]), teils nicht oxydierende, wie Salzsäure (J. Klein[2]).

Bezüglich der Anwendung ersterer können wir uns nur der Ansicht von B. Kossmann[3] und Klein[4] anschlieſsen, daſs es in anbetracht der Verwendung des Phosphates wohl nicht statthaft ist, den Phosphor des Eisenphosphorets in Phosphorsäure zu verwandeln, als solche ihn grundsätzlich dem wirklich vorhande-

---

[1] *Chemikerzeitung*. 1885. S. 1335. 1887. S. 19. Siehe auch Zirkular der Moorversuchsstation Bremen vom 6. Jan. 1887.

[2] *Chemikerzeitung*. 1886. S. 721.

[3] *Chemikerzeitung*. 1886. S. 52.

[4] l. c.

nen Phosphorsäuregehalt hinzuzuzählen und denselben von den Landwirten als Phosphorsäure bezahlen zu lassen. Selbst wenn das Eisenphosphoret, wie aus der einen vorliegenden diesbez. Untersuchung von E. JENSCH[5] hervorzugehen scheint, sich im Boden verhältnismäfsig rasch zu Eisenphosphat oxydiert, kann es doch für den Landwirt nicht gleichwertig sein mit der Phosphorsäure der Schlacken. Man mag hier einwerfen, dafs der Gehalt an Eisenphosphoret nach Ermittelungen von E. JENSCH[6] ein zu kleiner sei, um bei der Wertbestimmung eines Phosphatmehles in Frage kommen zu können; die Anzahl der vorliegenden Bestimmungen ist aber noch eine so geringe, dafs man daraus weitgehende Schlüsse nicht ziehen darf. Dazu kommt noch, dafs als Untersuchungsobjekt die Schlacke ein- und derselben Hütte diente. Sicherlich haben die Rohmaterialien, sowie die mehr oder minder sorgfältige Leitung des Oxydationsprozesses in dem Konverter Einflufs auf den Eisenphosphoretgehalt der Schlacken.

Die Aufschliefsung der Phosphatmehle mit nicht oxydierenden Säuren gibt den Gehalt an Phosphorsäure zwar auch etwas zu hoch, da ein Teil des Phosphors im Eisenphosphoret sich beim Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu Phosphorsäure oxydiert[7], indes sollte man doch von zwei Übeln das kleinere wählen und die Methode anwenden, deren Resultate dem wirklichen Phosphorsäuregehalt am nächsten kommen.

Die bisher in Vorschlag gebrachten Bestimmungsmethoden sind unbequem, weil sie vor der Molybdänfällung Abdampfoperationen erfordern, entweder zur Abscheidung gelöster Kieselsäure, oder um die Salzsäure durch Salpetersäure zu verdrängen. Die Fortschaffung der gelösten Kieselsäure scheint nach neueren Arbeiten[8] nicht so notwendig, dahingegen mufs die Salzsäure unter allen Umständen vertrieben werden, falls die Molybdänfällung richtige Ergebnisse liefern soll.

Die Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure zum Aufschliefsen vereinfacht die Analyse durch Vermeidung des Abdampfens wesentlich und gibt Resultate, die mit denen der Salzsäuremethode sehr genau übereinstimmen, wenn man nachfolgende Bedingungen einhält:

10 g des Phosphatmehls werden in einer Porzellanschale mit möglichst wenig Wasser befeuchtet, dann mit so viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) angerührt, dafs Calciumoxyd in Gips verwandelt und Karbonate und Sulfide zersetzt sind. Zu der ziemlich fest gewordenen Masse setzt man langsam unter beständigem Rühren 50 ccm konzentr. Schwefelsäure. Die Reaktion ist sehr heftig, doch ist bei einiger Vorsicht kein Verlust durch Verspritzen zu befürchten. Die

---

[7] FREESE, *Jahresber. d. Chemie.* 1867. S. 285.

[8] A. BERTRAND, *Monit. scient.* XIII. 1107. *Jahresbericht für Agrikulturchemie.* 1883. S. 318. *White*, *Bullet. Departm. of Agricult.* Washington 1886. No. 12. p. 29.

[5] *Chemikerzeitung.* 1886. S. 820.

[6] l. c.

Masse wird jetzt auf einem Sand- oder Luftbade bis zum Rauchen der Schwefelsäure unter jeweiligem Umrühren so lange erhitzt, bis ein dünner, gleichmäſsiger Brei entstanden ist, was 1/4—1/2 Stunde in Anspruch nimmt. Der Gips wird zum Teil als saures Salz gelöst, in dem weiſsen Brei sind dann nur noch wenige schwarze Teilchen suspendiert, wahrscheinlich metallisches Eisen. Man läſst etwas abkühlen, verdünnt mit Wasser und bringt das aufgeschlossene Phosphat in einen vorher halb mit Wasser gefüllten Literkolben. Durch Zersetzung des sauren Kalksulfats tritt eine starke Gipsabscheidung ein. Nach dem Erkalten und Auffüllen bis zur Marke wird durch ein Faltenfilter filtriert, vom Filtrat werden 50 ccm zur Molybdänfällung benutzt. Eine vorherige Oxydation der Eisenoxydulverbindungen ist nicht nötig; sie wird durch die stark salpetersäurehaltige Molybdänlösung vollzogen. Die beim Zusatz des Reagens durch Reduktion der Molybdänsäure entstehende tiefblaue Färbung der Lösung verschwindet sofort beim Erwärmen. Die Gegenwart freier Schwefelsäure ist nach Fresenius[9] ohne Einfluſs auf die Abscheidung des Molybdänniederschlages. Kieselsäure ist im Filtrate nicht oder nur spurenweise vorhanden. Von den Lösungen verschiedener Phosphate wurden 100 ccm (entspr. 1 g Substanz) mit Ammoniak neutralisiert und in bekannter Weise die Kieselsäure abgeschieden. Im Mittel von 3 Versucheu ergab sich ein Gehalt an Kieselsäure von 0,0006 g. Der Glührückstand war jedoch noch bräunlich gefärbt. Es muſs deshalb dahingestellt bleiben, ob hier wirklich SiO_2 vorhanden war; bei der verschwindend kleinen Menge hielt ich eine nähere Prüfung für unnötig.

Zur Kontrolle wurde in einer Reihe von Phosphatmehlen die Phosphorsäure nach dem Aufschlieſsen mit Salzsäure und nach dem mit Schwefelsäure mit folgenden Resultaten bestimmt:

	Prozent Phosphorsäure.		
Probe-Nr.	Nach d. Salzsäuremethode.	Nach d. Schwefelsäuremeth.	Differenz.
1	23,02	23,11	+ 0,09
2	19,66	19,71	+ 0,05
3	23,17	23,36	+ 0,19
4	19,76	19,71	— 0,05
5	15,62	15,70	+ 0,08
6	19,66	19,77	+ 0,11
7	15,68	15,60	— 0,08
8	19,37	19,33	— 0,04
9	18,32	18,47	+ 0,15

Nach der Schwefelsäuremethode wurden im Mittel von 9 Versuchen 0,05 p. z. Phosphorsäure mehr gefunden, es scheint also die Aufschlieſsung eine noch vollständigere zu sein als mit Salzsäure.

---

[9] *Zeitschrift f. analyt. Chemie.* **8.** 451.

Die beschriebene Methode ist während der ganzen Herbstkontrolle in hiesiger Versuchsstation angewandt und trug wesentlich zur Erleichterung der vielen Arbeit bei, welche durch die große Anzahl von Kontrollanalysen des Phosphatmehls verursacht wurde.

Landw. Vers.-Stat. Kiel. G. LOGES.

Prozeß der Firma Heintz & Kreiß, Thee- und Gewürzhandlung zu Hanau, Klägerin, gegen Dr. Frühling und Dr. Julius Schulz, öffentliches chemisches Laboratorium zu Braunschweig, Beklagte, wegen Schadenersatz.

Unter Bezugnahme auf die vorläufige Mitteilung in Nr. 46. VI. des *Repertoriums* bringen wir im nachstehenden das im Auftrage der Firma HEINTZ & KREISS von Herrn Geh. Hofrat, Professor Dr. R. FRESENIUS zu Wiesbaden abgefaßte und hier s. Z. in öffentlicher Gerichtssitzung verlesene Gutachten, welches, wie zur Begründung der Berufung gesagt ist, den Beweis erbringen soll, „daß der Verkauf von Molukken-Macis (echter Macis) mit Bombay-Macis vermischt, als **reingemahlene Macis**, gang und gäbe“ sei. Da das Gutachten des Herrn Geh. Hofrats sich nicht lediglich an die Sache hält, sondern zu wiederholten malen uns und unsre Äußerungen in der fragl. Angelegenheit und zwar mit wenig Wohlwollen in den Kreis seiner Betrachtungen zieht, so haben wir nicht umhin gekonnt, den sonst wortgetreuen Text mit einigen Randbemerkungen zu begleiten, mit denen wir unsern Standpunkt zu wahren uns gezwungen erachteten.

Das betr. Gutachten lautet folgendermaßen:

Wiesbaden, den 8. Mai 1886.

Herrn HEINTZ & KREISS

Hanau.

Mit Ihrem Geehrten vom 20. April ersuchten Sie mich um Erstattung eines Gutachtens über den Wert der Bombay-Macis und über die Zulässigkeit der Verwendung derselben.

Der Grund zu diesem Ersuchen lag für Sie darin, daß eine von Ihnen als rein gemahlene Macis verkaufte Partie Macis von den Herren Dr. FRÜHLING und SCHULZ in Braunschweig beanstandet worden ist und zwar anfänglich wegen eines Gehalts an Curcuma, dann aber, als dieselben sich von der Unrichtigkeit dieser Ansicht überzeugt hatten, wegen seines Gehalts an Bombay-Macis, den die Genannten anfangs

überhaupt übersehen hatten, von welchem sie aber dann behaupteten, dafs er unstatthaft sei und als eine Verfälschung angesehen werden müsse.[1]

Da auch ich die fragliche Macissorte untersuchte und über dieselbe ein Gutachten abgegeben habe, in welchem ich sie für frei von den üblichen Verfälschungsmitteln erklärte, so möchte ich zunächst konstatieren, dafs ich den Gehalt an Bombay-Macis von vornherein erkannte, dafs ich denselben aber nicht besonders hervorhob, weil ich einen Grund, die Macis als verfälscht zu beanstanden, darin nicht finden konnte.[2] Da Sie mich nun speziell um meine Ansicht über die Bombay-Macis und ihren Wert befragen, so lasse ich dieselbe nachstehend folgen.

1. Die Bombay-Macis ist unzweifelhaft der Samenmantel einer Muskatnufs, also eine Macis-Art. Wenn dieselbe demnach mit andrer Macis vermischt verkauft wird, kann von der Beimischung einer **fremden** Substanz nicht die Rede sein.[3] (!!!)

---

[1] Diese Behauptungen sind ebensoviele Unwahrheiten. Wir konstatieren zunächst, wie die Meinung des Herrn Prof. FRESENIUS noch am 16. März 1886 dahin ging (*Rep.* 1886. 22. S. 293), dafs „ein sachlicher Unterschied zwischen seinem und unserm Befunde nicht bestehe." Der uns oben gemachte Vorwurf, einen wichtigen Bestandteil bei der Untersuchung der fragl. Substanz „übersehen" zu haben, ist somit neuen Datums und der früher geäufserten Meinung entgegenstehend. — Wir haben im übrigen von unserm ersten und in der fragl. Sache einzigen Gutachten v. 8. 12. 85. niemals etwas zurückgenommen, auch später nichts Unrichtiges darin erkannt oder zugegeben, sondern halten es noch heute in allen Punkten aufrecht.

Wenn eins der anfänglich in der fragl. Sache abgegebenen Gutachten im Laufe der weitern Verhandlungen von seinem Urheber bemäntelt, hin- und hergedeutelt und, wo es krumm erkannt wurde, gerade gezogen werden mufste, so war es wahrlich nicht das unsrige!

Worauf stützen sich diese Verunglimpfungen? — Die Akten, die dem Herrn Prof. FRESENIUS durch seine Auftraggeber zur Verfügung standen, enthalten nichts, was zu den obenstehenden Behauptungen Anlafs geben könnte, und doch werden dieselben in einer Form und Fassung vorgebracht, die nicht etwa auf ein blofses Citat aus dem bezüglichen Auftrage schliefsen lassen, sondern anscheinend einer sichern und selbstgewonnenen Überzeugung Ausdruck geben sollen.

Zur Gewinnung einer solchen Überzeugung aber fehlt jede Grundlage; um so beklagenswerter ist es, wenn ein derartiges Schriftstück, welches, wie dem Herrn Verfasser bekannt sein mufste, bestimmt war, dem Richter vorgelegt zu werden, sich dazu hergibt, als Sprachrohr für die Verleumdungen einer unterliegenden Partei zu dienen.

[2] Es bleibt immerhin die Frage offen, warum dieser angeblich „von vornherein erkannte" Gehalt an Bombay-Macis in dem fragl. Gutachten, welches doch sogar „vereinzelte Stärkekörnchen" aufführt, nicht wenigstens eine angemessene Erwähnung gefunden. War sie einmal erkannt, so war sie zweifellos auch unter den Bestandteilen aufzuführen; die Frage, ob eine Verfälschung darin zu erblicken, kam dann erst in zweiter Linie zur Erwägung.

[3] Mit genau demselben Rechte würde man sagen können: Die Frucht des wilden Apfelbaums ist unzweifelhaft ein Apfel. Wenn diese Frucht demnach mit

2. Hinsichtlich der gewürzhaften Eigenschaften der Bombay-Macis gehen meine Erfahrungen dahin, daſs, wenn auch zweifellos die von den Molukken stammende Macis, namentlich in den besten Sorten, ein weit stärkeres und feineres Aroma besitzt als die Bombay-Macis, die letztere doch keineswegs gänzlich geschmack- und geruchlos ist.

Ich habe in dieser Beziehung mit verschiedenen Sorten von Bombay-Macis Proben angestellt, aus denen sich ergibt, daſs der Geschmack beim Zerbeiſsen anfangs nur wenig und erst nach einiger Zeit etwas stärker auftritt, und daſs der Geruch und Geschmack sich namentlich bei der Behandlung mit heiſsem Wasser leicht wahrnehmen läſst. Letzteres ist besonders deshalb von Wichtigkeit, weil die Macis im Haushalte vorzugsweise als Suppengewürz Verwendung findet. Schlieſslich zeigte sich, daſs auch unter den verschiedenen Mustern von Bombay-Macis Unterschiede hinsichtlich der gewürzhaften Eigenschaften bestehen, wie dies übrigens in gleicher Weise bei der von den Molukken stammenden Sorte der Fall ist.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daſs die Bombay-Macis durchweg von entschieden geringerer Qualität ist, als die von den Molukken stammende Macis; dagegen möchte ich aber die Ansicht, daſs sie völlig wertlos sei, als zu weit gehend bezeichnen.[4]

3. Vergleicht man nun die Angaben der Litteratur über diese Punkte, so findet man direkt auf Bombay-Macis bezügliche Stellen nur sehr wenige und von Angaben über den Wert konnte ich nur den Ausspruch von Tschirch (*Pharmaceutische Zeitung.* 1881. p. 556) auffinden, daſs er die Bombay-Macis für minderwertig halte.* Dagegen finden sich verschiedentliche Mitteilungen darüber, daſs auch

---

* Wenn an der citierten Stelle von einer Verfälschung der offizinellen Macis mit Bombay-Macis gesprochen ist, so bezieht sich dies darauf, daſs unter der Bezeichnung offizinelle Macis nur die von den Molukken stammende Spezies zu verstehen ist und daher unter diesem Namen keine andre Macisart verkauft werden darf.

---

andern feinern Speiseäpfeln vermischt verkauft wird, so kann von der Beimischung einer fremden Substanz nicht die Rede sein. — Die Verallgemeinerung jenes merkwürdigen Satzes dürfte wohl nirgend weiter Anklang finden. „Kein Sachverständiger der Welt“ — so schreibt uns bez. dieses Ausspruchs ein Kollege, das Mitglied einer Königlichen Landesmedizinalbehörde — „wird Holzzimt und Cassia, groſse mit Ceylon-Kardamomen, moskowitischen mit englischen Rhabarber, die verschiedenen China- und Sassaparillawurzeln etc. etc. für gleichbedeutend ansehen, trotz der gleichen Abstammung überall. Die geringste Beimischung einer minderwertigen Ware zur guten ohne entsprechende Mitteilung würde als sträflicher Betrug erachtet werden.“ — Wir glauben, diese Art von Beweisführung dürfte wohl — abgesehen von den Auftraggebern des betr. Gutachtens — allseitig zurückgewiesen werden.

[4] Wir bemerken hierzu, daſs die uns vorliegende Probe Bombay-Macis — mehrere Pfunde an Quantität und nicht etwa durch die Firma Heintz & Kreiss uns zugestellt — in allen ihren Teilen durchaus geruchlos und geschmacklos ist. Nach diesen unsern Erfahrungen ist diese wilde Macis demnach als „Gewürz“ sicher ganz wertlos, — als Verfälschungsmittel dagegen für echte Macis wird sie für gewisse Leute zweifellos immer sehr schätzbar gewesen sein.

noch sonstige minderwertige Macisarten im Handel vorkommen. Über die Zulässigkeit solcher geringerer Sorten beim Verkauf als Macis schlechthin sagt HAGER in dem Ergänzungsbande zu seinem *Handbuche der pharmaceutischen Praxis:*

Die Muskatblüte, der Samenmantel der auf den Molukken einheimischen in Ostindien kultivierten Myristica fragans Houtt., ist die beste und offizinelle Ware, es kommen aber auch die Samenmäntel andrer Myristica-Arten in den Handel, welche nur weniger aromatisch sind, aber als Gewürz für die Küche befriedigen.[1] Mancher Ware fehlt das Gewürzhafte[2], und muſs sie durch Geruch und Geschmack geprüft werden, insofern sie in ihrer Form und Farbe oft wenig von der bessern Ware abweicht. Da die Macis an der Sonne getrocknet wird, so erleidet sie hierbei immer einen Verlust an flüchtigem Öl. Daſs die Materialwarenhändler nur die offizinelle Ware halten und verkaufen sollen, ist durch kein Gesetz bestimmt, es kann also dem Verkäufer kein Vorwurf gemacht werden, wenn er die geringere Ware seinem Kunden in die Hand gibt, der immer in der Lage ist, die erhaltene Ware nach Geruch und Geschmack selbst zu kontrollieren.[3]

4. Um jedoch bei der Beantwortung dieser Fragen nicht auf mein subjektives Urteil und die wenigen Litteraturangaben allein angewiesen zu sein, wandte ich mich noch an drei der gröſsten und angesehensten, mir befreundeten Firmen des Droguenfaches und bat sie um Mitteilung ihrer Ansicht.

Die von denselben mir gemachten Angaben bestätigen, so weit sie überhaupt positive Anhaltspunkte lieferten, meine oben ausgesprochene Ansicht vollkommen.

Während das eine der Handlungshäuser keine spezielle Erfahrung über die Spezialität Bombay-Macis hat und es deshalb ein Urteil nicht abgibt, spricht ein andres aus, daſs Bombay-Macis und Molukken-Macis beide unter den Namen Macis fallen, wenn auch die Qualität eine verschiedene sei.

Das dritte der von mir befragten Handlungshäuser schlieſslich teilt mir folgendes mit:

In höflicher Beantwortung Ihrer geehrten Zuschrift vom 22. l. Mts. sind wir bedauerlicher Weise nicht in der Lage, Ihnen über event. gemachte Erfahrungen mit Bombay-Macis erschöpfenden Bericht geben zu können, denn von uns wird diese Spezies nicht geführt; — wir unsrerseits kaufen und verkaufen nur allein erste Qualitäten, und in den Rahmen dieser Gepflogenheit paſst eben beregte Sorte nicht hinein, denn obgleich durchaus nicht wertlos und verwerflich — repräsentiert sie doch eine geringe Qualität, worauf schon das äuſsere Ansehen hindeutet.

Bombay-Macis ist nämlich in Farbe beinahe dunkelrotbraun, während die von den Molukken herstammende als offizinell und daher im allgemeinen als echt bezeichnete Art in Farbe, je nach Sortierung — welche den Handelspreis bedingt — zwischen hellorange bis dunkelorangerot variiert. Durch sorgsames Trocknen in den Produktionsgegenden der auch noch Usus und infolge dessen allein als echt benannten Molukkenspezies wird das ätherische Öl möglichst konserviert und verleiht dieser Sorte dann nun auch das bekannte feine Aroma in Geschmack und

---

[1] Geschmackssache!

[2] Hierzu gehört eben die „wilde“ Bombay-Macis.

[3] Sollte ein „Vorwurf“ nicht berechtigt sein, wenn für die „geringere Ware“ der Preis der guten Qualität, wie im vorliegenden Falle geschehen, verlangt wird?

Geruch; in der Bombay-Provenienz ist dies ätherische Öl, der Träger des Aromas, dagegen vertrocknet, bezw. verharzt, teils wahrscheinlich begründet durch unzureichende Sorgfalt beim Ernten oder Trocknen, teils durch die Natur der Stammpflanze motiviert, — daher die dunklere Farbe[5], deshalb die geringere Qualität und aus diesem Grunde wohl der billigere Preis.

Ein Gesetz, welches den Kaufleuten gebietet, einzig und allein die sogenannte echte Molukkensorte zu führen und zu verkaufen, — ein derartiges Gesetz besteht nicht, und da nun die Bombay-Art zu Küchenzwecken wohl auch nicht ungeeignet ist (!), so mag nun, verlockt durch den billigen Einkaufspreis, der oder jener Gewürzhändler sich veranlafst sehen, diese Bombay-Macis einzuthun, vermahlen zu lassen und dann das gewonnene Pulver, wie es ist oder mit dem wertvolleren, der sogenannten echten Macis vermischt, schlankweg unter der Bezeichnung „gemahlene Macis“ an den Mann zu bringen. Von derartigen Vekäufers Standpunkt (!) aus wird wohl nichts von Täuschung, noch weniger Verfälschung zu finden sein, und man mag auch wohl vielleicht die ganze Verfahrungsweise als eine keineswegs unstatthafte Ausnutzung eines sich bietenden Vorteils bezeichnen können. Wir resümieren: Bombay-Macis ist eine minderwertige Spezies, aber keineswegs wertlos, denn an den Import-Seeplätzen ist sie marktgängig, was durch die notierten Preise in den offiziellen Berichten der Warenbörsen dargethan wird.[6]

5. Dafs übrigens auch die Ansichten der andern Sachverständigen, welche das in Frage stehende Macispulver untersuchten, mit Ausnahme der Herren Dr. FRÜHLING und SCHULZ, welche die Bombay-Macis anfänglich gar nicht erkannten[7], vollständig mit der unsrigen

---

[5] Diese, von echter Macis abweichende, auch schon von TSCHIRCH in dem oben citierten Artikel hervorgehobene und als „dunkelbraunrot“ bezeichnete Färbung der Bombay-Macis war der damit vermischten, ursprünglich untersuchten Ware im hohen Grade eigen. Wir nannten jene Ware deshalb in unserm Gutachten „schon durch ihre Färbung auffällig und verdächtig“, und wie sich ja nun später herausstellte, auch mit Recht. — Diese sonderbare tiefdunkle Färbung der fragl. Ware, eine Färbung, die Herr Prof. FRESENIUS an der ihm vorgelegten Probe wohl kaum „übersehen“ konnte, obschon auch sie keine Erwähnung in seinem Gutachten gefunden, sie hätte wenigstens Anlafs sein sollen, uns vor dem Verdacht zu schützen, dafs, wie Herr Prof. FRESENIUS sich bemüht aus unserm Gutachten herauszulesen, wir diese Probe „anfänglich wegen eines Gehalts an Curcuma“ beanstandet hätten, einer Substanz, deren Zumischung zu echter Macis, wie dem Herrn Professor bekannt sein müfste, ein ganz fahlgelbes Pulver erzielen läfst.

[6] Wie durchaus bezeichnend für die „Spezialität“ Bombay-Macis sind die Auskünfte jener drei Firmen. Die eine will sie gar nicht kennen, obgleich sie doch „an allen Import-Seeplätzen marktgängig“, die andre hilft sich mit einem allbekannten Satze über jeden Bescheid fort, und die dritte — einen „wahrhaft klassischen Zeugen“ nannte ihn der Spott des plaidierenden Rechtsanwalts — stellt sich hoch über „die Gepflogenheit“, die „beregte Sorte zu führen“ und versucht dann doch in den sonderbarsten Windungen die Hände derer rein zu waschen, die sich in diesem von ihr selbst offenbar für unreinlich gehaltenen Handel bewegen. Die Wiedergabe dieses Schriftstückes und an dieser Stelle dürfte kein glücklicher Gedanke gewesen sein. Als einen „Entlastungszeugen“ wird sicher niemand diese Auskunftsperson ansehn.

[7] Hier dürfen wir dem Herrn Prof. FRESENIUS Recht geben! Wir „erkannten“ anfänglich die zugemischte Substanz in der That nicht als „Bombay-Macis.“ Wir nannten sie, da es uns nicht gelang, die in feinstgepulvertem Zustande zugemischte Substanz ihrer Abstammung nach zu deuten und botanisch zu benennen, „fremdartige, ungehörige, durch einen gelben Farbstoff tiefgelb gefärbte Pflanzenteile“ und kamen durch diese Fassung dem uns gewordenen Auftrage, der Unter-

übereinstimmt, ersehe ich aus Nr. 31 der *Chemiker-Zeitung* vom 18. April d. J., indem nach derselben Dr. BISCHOF anführt: „Die Macisblüte sei noch von normal zu nennender Qualität. Es sei in geringer Menge sogenannte wilde Bombay-Macis mit vermahlen. Als Verfälschung dürfe jedoch dieser Befund nicht zu erachten sein, und Dr. TEUCHERT in Halle gibt an: „Eine Verfälschung nachzuweisen war mir nicht möglich."

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch erwähnen, dafs die nach derselben Nummer der *Chemiker-Zeitung* von Herrn Notar SEMLER gemachte Angabe, die Bombay-Macis könne sich nicht leichter vermahlen lassen, als die Molukken-Macis, weil sie mehr Fett enthalte, meiner Erfahrung nach unrichtig ist, indem die mir vorliegenden Proben von Bombay-Macis hart und brüchig sind und sich infolge dessen entschieden leichter zerkleinern lassen.[8]

6. Fasse ich das bisher Angeführte kurz zusammen, so komme ich auf Grund meiner eignen Proben, der Angaben der Litteratur, sowie der Mitteilungen der ersten Droguenfirmen zu der Ansicht:

Die Bombay-Macis ist eine Macisart von geringer Qualität, ohne jedoch gänzlich wertlos zu sein, so dafs sich, da ein Gesetz, welches den Verkauf von reiner oder mit andern bessern Macissorten vermischter Bombay-Macis verbietet, nicht existiert (!), **dagegen nichts einwenden läfst, wenn man ein Gemenge von Bombay- und Molukken-Macis als rein gemahlene Macis** verkauft (!!!), zumal da sich schon aus der dunkleren Farbe erkennen läfst, dafs es sich hier nicht um eine erste Qualität handeln kann.

---

suchung „auf Reinheit" ebenso gut nach, als wenn wir an Stelle jenes Satzes den botanischen Namen dieser „ungehörigen" Pflanzenteile gesetzt hätten. Bei dem bis dahin aufserordentlichen Mangel an Litteraturangaben über Bombay-Macis wird kein billig Denkender unsre damalige Unkenntnis mit dieser das Tageslicht scheuenden Substanz verurteilen. Wäre uns, wie dem Herrn Prof. FRESENIUS (s. dessen Brief vom 16. März. *Rep.* 22. 86.) bei Einlieferung der Probe „vom Lieferanten die Anwesenheit der Bombay-Macis" mitgeteilt worden, so hätten auch wir dieselbe ohne Schwierigkeit „von vornherein zu konstatieren" vermocht.

[8] Diese irrtümlich unserm juristischen Vertreter zugeschriebenen Äufserungen rühren selbstverständlich von uns her. — Wir fanden bei der (andernorts veröffentlichten) Analyse in der Bombay-Macis etwa 40 p. z., in der echten Macis etwa 18 p. z. Fett. Wenn dementgegen Herr. Prof. FRESENIUS jene auf diese Zahlenermittelung sich stützende Behauptung als „unrichtig" bezeichnet und seine „Erfahrungen" dagegen geltend macht, so müssen wir doch verlangen — so überaus hoch wir diese „Erfahrungen" sonst zu schätzen pflegen —, dafs solche „Erfahrungen" hier mit Zahlen belegt werden müssen, wenn sie als Beweis gelten wollen. Nach unsrer Ansicht lag nichts näher, als in „den verschiedenen Mustern von Bombay-Macis", mit denen doch, wie oben erzählt wird, sogar Geschmacksproben angestellt wurden, mit Rücksicht auf den hier gemachten Einwand auch quantitativ den Fettgehalt zu bestimmen. Weshalb diese eigentlich selbstverständliche Arbeit in einem über so viel Arbeitskräfte verfügenden Laboratorium nicht ausgeführt wurde, erfährt der Leser nicht, ebensowenig, wie die „verschiedenen Proben von Bombay-Macis", welche dem Herrn Prof. FRESENIUS „vorlagen", beschaffen waren, wie viel solcher „Proben" und von wo sie bezogen waren, resp. wer sie als Material für die fragliche Arbeit „vorgelegt" hatte.

Dagegen würde der Verkauf von Bombay-Macis oder einer Bombay-Macis enthaltenden Mischung unter dem Namen offizinelle Macis oder Molukken-Macis natürlich nicht statthaft erscheinen, sondern als eine Täuschung zu betrachten sein.

Hochachtungsvoll

Dr. R. Fresenius.

Soweit das Gutachten!

Wenn dasselbe auch seinen eigentlichen Zweck verfehlt hat, da es nicht vermochte, die Zurückweisung der gerichtlichen Klage irgendwie zu hindern[1], so hat dasselbe doch den Nutzen, in mancher Beziehung eine gewisse Durchsichtigkeit geschaffen zu haben. — Und das ist auch etwas wert! — Eine Frage freilich, welche man früher in einfachster Weise beantworten zu können glaubte, wird durch das Gutachten aufs neue eröffnet, die Frage nämlich: Was soll man von nun an unter einem „rein" gemahlenen Gewürz verstehen? — Es dürfte sehr wünschenswert sein, dafs der Leserkreis des *Repertoriums* zu dieser Frage offen Stellung nähme!

Braunschweig, Jan. 1887. Dr. R. Frühling.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Volumetrische Bestimmung des Chroms von W. J. Sell. Wenn eine wässerige Lösung eines Chromsalzes mit einem Überschufs von kohlensaurer Kalilösung zusammengebracht wird, und man darauf eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt, so verändert sich allmälich die Farbe der Mischung und geht unter Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure von grün in gelb über. Dieser Übergang wird durch Kochen beschleunigt und vollzieht sich nach der Gleichung

$$Cr_2(HO)_6 + 3H_2O_2 + 4KOH = 2K_2CrO_4 + 8H_2O.$$ [2]

Durch Versuche wurde festgestellt, dafs die Gegenwart von Thonerde, Zink und Eisen keinen wesentlichen Einflufs auf das Resultat der Untersuchung hatte. (*The Chemical News.* 1886. 54. 299.)

Neue Reaktion der Hyposulfite, von L. L. de Koninck. Behandelt man die Hyposulfite der Alkalien bei Gegenwart von Kalioder Natronhydrat mit Aluminium, so liefern sie Alkalisulfide, welche sich in der Lösung leicht durch die charakteristischen Reagenzien, z. B. Nitroprussidnatrium, erkennen lassen. Diese Umsetzung verläuft voraussichtlich nach der Gleichung

$$M_2S_2O_3 + 2NaOH + 2H = M_2SO_3 + Na_2S + 2H_2O,$$

[1] Das Urteil der II. Instanz, des Herzoglichen Oberlandesgerichts hierselbst — Zurückweisung der Klage unter Verurteilung der Kläger in die gesamten Kosten — ist inzwischen rechtskräftig geworden.

[2] Die Gleichung im Original ist falsch angegeben.

wobei der Wasserstoff durch Einwirkung des Aluminiums auf das Natronhydrat entsteht. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 26.)

Bereitung reiner Phosphorsäure und Titrierung derselben, sowie der Arsensäure mittels verschiedener Indikatoren, von A. Joly. Zur Bereitung reiner Phosphorsäure soll man von dem zweifach sauren phosphorsauren Ammoniak ausgehen. Dasselbe wird in der Wärme in konzentrierter Salzsäure gelöst, beim Erkalten scheidet sich das in Salzsäure schwerlösliche Chlorammonium aus, während die Flüssigkeit freie Phosphorsäure neben noch gelöstem Ammoniaksalz und freier Salzsäure enthält. Die von den Kristallen getrennte Lösung wird zuerst in einer Porzellanschale unter Zusatz von Salpetersäure zur Zerstörung des Ammoniaks und Austreibung der Salzsäure schwach erwärmt und darauf die Verdampfung in einer Platinschale zur Entfernung der Salpetersäure fortgesetzt. Das handelsübliche phosphorsaure Ammoniak $PO_4H(NH_4)_2$ ist zu unrein, um unmittelbar zu diesem Zwecke verwendet zu werden. Nachdem ein etwaiger Arsengehalt desselben nach den gewöhnlichen Verfahren entfernt ist, löst man es in heifsem Wasser und fügt Salzsäure hinzu, bis durch Orange III der Beginn der sauren Reaktion angezeigt wird; beim Erkalten scheidet sich dann das schwerlösliche zweifachsaure Salz aus, welches durch Umkristallisieren leicht gereinigt werden kann.

Die Bestimmung der Phosphorsäure läfst sich auf acidimetrischem Wege mit einiger Genauigkeit nur ausführen, wenn man als Indikator das Orange III anwendet, welches die erfolgte Ersetzung von einem Atom Wasserstoff im Molekül durch Natrium anzeigt, während das Phenolphtaleïn, bei dem der Farbenumschlag nach völliger Überführung der Säure in das einfach saure Salz eintritt, sehr ungenügende Ergebnisse liefert, weil der Umschlag nicht plötzlich erfolgt, sondern die Farbe allmählich aus einem hellen violett in rötlichblau übergeht. Ebenso wenig ist die Anwendung des Blau C 4 B zu empfehlen. Die Arsensäure verhält sich ähnlich; doch zeigt sich hier auch beim Orange III eine Unsicherheit in der Erkennung der Endreaktion; das Phenolphtaleïn und das Blau C 4 B geben zu niedrige Werte, weil der Umschlag bedeutend früher erfolgt, als 2 Atome Wasserstoff durch die Base ersetzt sind.

Joly empfiehlt deshalb bei der Titrierung von Phosphorsäure- und Arsensäurelösungen das folgende Verfahren einzuschlagen, welches sehr genaue Werte geben soll. Er wendet als Indikator das Phenolphtaleïn an und titriert mit Ätzbarytlösung. Es bildet sich zuerst ein gelatinöser Niederschlag des neutralen Barytsalzes, welcher sich jedoch sofort oder wenigstens beim Umschütteln in das kristallinische einfachsaure Salz verwandelt. Die Rotfärbung des Phenolphtaleïns tritt sehr scharf ein, sowie alle Säure in das letztere Salz verwandelt ist. (*Bull. d'Encour.* 1886. 482. *Dingl. Pol. Journ.* 1886. 551.)

Bestimmung der Fettsäuren in Seifen, von B. Schulze. In einem Erlenmeyerschen Kölbchen werden die abgewogenen Seifen-

proben mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und durch übergeschichteten Äther die frei gewordenen Fettsäuren in ätherische Lösung gebracht. Nach vollständiger Zersetzung der Seife saugt man mittels einer vorsichtig eingeführten Pipette die untenstehende, wässerige, saure Flüssigkeit möglichst weit ab, setzt destilliertes Wasser hinzu, schüttelt ein wenig, saugt abermals ab und wiederholt diese Operation noch zweimal. Sollte bei diesem Absaugen ein wenig ätherische Lösung mit in die Pipette gelangen, was indessen bei einiger Vorsicht nicht vorkommt, so ist das völlige Absaugen zwar etwas erschwert, weil die Ätherdämpfe die Flüssigkeit aus der Pipette immer wieder herausdrücken, doch gelingt es schliefslich auch, und es sind Verluste an Fettsäuren nicht zu befürchten. Hat man die wässerige Lösung zum vierten Male bis auf einige Tropfen entfernt, so spült man die Pipette von innen und aufsen mit Äther ab und läfst nun einen oder zwei Tropfen Chlorbaryumlösung in das Kölbchen fallen. Durch einiges Schwenken des Glases wird so alle noch vorhandene Schwefelsäure gefällt, und man hat bei einiger Geschicklichkeit so wenig Wasser unter der Ätherlösung, dafs man letztere allein nunmehr direkt auf das Filter bringen kann, worauf man im weiteren wie bei jeder Fettbestimmung verfährt. Ein Vorzug der Anwendung der verdünnten Schwefelsäure liegt darin, dafs man so ein Mafs gewinnt, wie viel überschüssige Säure ungefähr noch vorhanden war und ob man genügend gewaschen hatte. Die so erhaltenen Fettsäuren sind völlig frei von Schwefelsäure und Salzsäure und bräunen sich bei 100° C. nicht. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 27.)

Über den Nachweis von Ammoniak, salpetriger Säure oder Salpetersäure und unterschwefliger Säure in einer Mischung von Alkalisalzen, von L. L. de Koninck. Die wässerige Lösung des Salzgemisches wird in ein kleines Fraktionierkölbchen gebracht, dessen Dampfableitungsrohr vertikal nach unten gebogen ist und in eine U-förmige Röhre mündet, welche einige Tropfen Nesslersches Reagens enthält, Hierauf bringt man etwas Natronlauge in das Kölbchen, verstopft den Hals und erhitzt den Inhalt des Kölbchens zum Sieden.

Sobald die ersten Tropfen übergegangen sind, läfst sich an dem Verhalten des Nesslerschen Reagens in der U-Röhre erkennen, ob Ammoniak in der Lösung vorhanden war. Nun destilliert man bis sicher alles Ammoniak übergegangen ist, läfst erkalten, bringt 2—3 Aluminiumblechschnitzel in das Kölbchen, läfst einige Zeit einwirken und erhitzt dann von neuem zum Sieden.

Ist salpetrige Säure oder Salpetersäure vorhanden gewesen, so sind dieselben nun zu Ammoniak reduziert worden, und dieses kann jetzt in gleicher Weise wie das ursprünglich vorhandene Ammoniak an der Einwirkung auf das nötigenfalls erneuerte Nesslersche Reagens in der U-förmigen Röhre erkannt werden.

In dem Destillationsrückstande prüft man nun auf Schwefelnatrium und erkennt aus dessen Anwesenheit, in derselben Weise wie

in der vorigen Notiz mitgeteilt, dafs ursprünglich ein Hyposulfit vorhanden gewesen ist. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 26.)

Über die Bestimmung des Nickels in Blech, Erzen und Schlacken, von Thomas Moore. Die Hauptschwierigkeit, das Nickel vom Eisen zu trennen, ist namentlich dann vorhanden, wenn das letztere in gröfserer Menge zugegen ist. Die einfachste Methode ist die Wöhlersche, die darin besteht, dafs man die chlorammoniumhaltige Lösung durch Überschufs von Ammoniak fällt, den Niederschlag von Eisenoxydhydrat auflöst und diese Fällung und Lösung so lange fortsetzt, als in dem Filtrat noch Nickel enthalten ist. Die häufige Fällung und Lösung erfordert jedoch eine beträchtliche Zeit, und die Gegenwart der grofsen Menge von Ammoniaksalzen erfordert, das Nickel als Sulfür abzuscheiden, eine langweilige und auch einigermafsen unsichere Operation. Ebensowenig kann die Fieldsche Methode, die Lösung der Nitrate mit Bleioxyd zu kochen, empfohlen werden, da das Eisenoxyd mehr oder weniger Nickel mitreifst. Noch weniger befriedigt die Ausfällung des Eisens als basisches Salz, einmal wegen der notwendigen öfteren Wiederholung der Fällung, anderseits wegen der grofsen Menge von Filtrat, welche man hierbei erhält.

Wendet man jedoch zur Fällung des Nickels die Elektrolyse an, so ist eine vollkommene Beseitigung des Eisens nicht erforderlich, da dasselbe als unlösliches Oxyd in der ammoniakalischen Lösung schwimmt, ohne einen bemerkenswerten Einflufs auf das Resultat zu haben. Handelt es sich darum, nur das Nickel allein zu bestimmen, so empfiehlt es sich, das Eisen als Phosphat in essigsaurer Lösung niederzuschlagen, weil dasselbe äufserst wenig in Essigsäure löslich ist, während die entsprechende Nickelverbindung sich mit gröfster Leichtigkeit in Lösung hält. Die Ausführung der Methode besteht darin, dafs man die stark saure Lösung (es ist gleichgültig, ob schwefelsauer, salzsauer oder salpetersauer) auf 250 ccm verdünnt und mit einem Überschufs von phosphorsaurem Natron versetzt. Wenn sich ein Niederschlag bildet, fügt man so lange Säure hinzu, bis derselbe sich auflöst, bringt zum Kochen und versetzt während des Kochens die Lösung so lange mit essigsaurem Natron, bis alles Eisen als hellgelbliches Phosphat niedergeschlagen ist, darauf hält man etwa noch eine Minute im Kochen, filtriert und wäscht mit heifsem Wasser, welchem man etwas essigsaures Natron und Essigsäure hinzugefügt hat, gut aus. Das Filtrat wird darauf warm mit Kalilauge und Brom behandelt, wobei das Nickel als Nickeloxyd niederfällt, leicht abfiltriert und ausgewaschen werden kann. Das Nickeloxyd wird darauf in verdünnter warmer Schwefelsäure aufgelöst und nachdem es mit Ammoniak stark alkalisch gemacht worden ist, elektrolytisch abgeschieden. Eine kleine Menge von Eisenoxyd wird, wie gesagt, in der Lösung herumschwimmen, übt aber keinen Einflufs auf das Resultat. Thonerde wird mit dem Eisen zusammen niedergeschlagen, während Chrom und Mangan nach der vollendeten Abscheidung des Nickels in Lösung bleibt. (*The Chemical News* 54. 300.)

6. Physiologie.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Oxyhämoglobins im Blute der Haussäugetiere, von G. Müller. Das neue Verfahren beruht auf folgender Grundlage: 1. Wenn man Blut in Glycerin auffängt, so erhält man nach wenigen Minuten eine klare durchsichtige Lösung, welche sich, ohne eine Veränderung zu erfahren, mit Glycerin weiter verdünnen läfst. Die Lösung enthält Oxyhämoglobin. 2. Wenn man zu einer solchen verdünnten Lösung höchst verdünnte Salpetersäure zufliefsen läfst, so nimmt die Lösung ohne jede Trübung eine braune Färbung an; die Oxyhämoglobinstreifen verschwinden vollständig, und es tritt der Streifen des Hämatins im Rot auf. 3. Das Quantum von Salpetersäure, welches man braucht, um in einer bestimmten Menge Blut die Oxyhämoglobinstreifen zum Verschwinden zu bringen, ist abhängig von der Quantität des Oxyhämoglobins, unabhängig von der Temperatur der Flüssigkeit zwischen + 10 und + 18°. 4. Um in 20 ccm zweiprozentiger Blutglycerinlösung (also 0,4 ccm Blut) mit einem Oxyhämoglobingehalt von 9,83 p. z. die Oxyhämoglobinstreifen zum Verschwinden zu bringen, sind nach Verf. 6,95 ccm einer zweiprozentigen wässerigen Lösung von Acid. nitr. pur. der Pharmakopöe (spez. Gewicht 1,185) erforderlich. Das Oxyhämoglobin des verwendeten Blutes ist zur Feststellung dieser Beziehung durch Titrieren des Eisens in der Asche ermittelt. (*Med. C.-Bl.* 1886. 673-74. *Chem. Central-Bl.* 1886. 954.)

Nachweis der Peptone im Blute und im Harn, von Georges. Der Verfasser beschreibt zwei Methoden, welche hierzu dienen. Die erste ist neuerlich von Wassermann zum Nachweise der Peptone im Blute empfohlen. Man fängt das Blut in starkem Alkohol auf, behandelt dann den Kuchen auf einem Filter erst mit kaltem und dann mit siedendem Wasser, konzentriert die wässerigen Lösungen bis auf das doppelte Volumen des angewendeten Blutes, fügt hierzu den Verdampfungsrückstand der von der ersten Filtration herrührenden alkoholischen Lösung und behandelt das Gemenge mit Natriumacetat und Eisenchlorid.

Nach dem Filtrieren und Abkühlen trennt man die letzten Spuren Albumin durch Ferrocyankalium und Essigsäure, filtriert, schlägt aus dem Filtrate das überschüssige Ferrocyankalium durch Kupferacetat nieder, filtriert abermals, fällt den Überschufs des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und erhitzt das klare Filtrat im Wasserbade, bis aller Schwefelwasserstoff vertrieben ist.

Dieses Verfahren gibt gute Resultate, besonders wenn man Sorge trägt, das Albumin durch Eisenchlorid und essigsaures Natron zu fällen. Es kann ebenso gut dazu dienen, die Peptone im Harn nachzuweisen.

Man beginnt hier mit dem Fällen des koagulierbaren Eiweifses durch Erhitzen und fährt dann, wie oben beschrieben ist, fort.

Zweites Verfahren. Nach Tanret ist der Niederschlag, welcher durch Kaliumquecksilberjodid und Albumin gebildet wird, in siedender Essigsäure unlöslich, während der Peptonniederschlag sich darin voll-

ständig löst. Hierauf gründet der Verf. sein Verfahren. Man koaguliert durch Kochen des Harns das Eiweifs, behandelt das Filtrat mit Essigsäure und dem Doppeljodid, wäscht den Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser, welches mit Essigsäure angesäuert ist, dann mit derselben kochenden Lösung, und fängt das Filtrat gesondert auf. Beim Abkühlen scheidet letzteres Spuren des Peptonniederschlages aus. (*Journ. Pharm. Chim.* [5.] **14.** 353—54. *Chem. Central-Bl.* 1886. 951.)

Über das Vorkommen von Cellulose in Tuberkeln und im Blute Tuberkulöser, von E. Freund. Verf. fand in den Leichen Tuberkulöser, sowohl in den krankhaften Neubildungen (der Lunge) als im Blut eine Substanz, die für Cellulose erklärt werden mufste. Die Elementaranalyse ergab:

	gefunden			berechnet
	aus Tuberkeln		aus Blut	für $C_6H_{10}O_5$
	I	II	III	
C	45,12	44,92	44,4	44,44
H	6,41	6,26	6,19	6,17

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt dürfte von feinem, nicht wegbringbarem Kohlenstaub herrühren. Die stickstofffreie, zu den Kohlehydraten gehörige Substanz fand sich in den tuberkulösen Produkten in reichlicher Menge, konnte aber nicht quantitativ bestimmt werden. Da ferner die fragliche Substanz in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, jedoch in Kupferoxyd-Ammoniak unter Aufquellen löslich war, aus dieser Lösung durch Säuren als thonerdehydratartiger Niederschlag gefällt wurde, im Schulzeschen Reagens (Gemisch von Salpetersäure und chlorsaurem Kali) sich nicht löste, nach Behandlung mit verdünnter Kalilauge mit Jod bei Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure oder konzentrierter Chlorzinklösung sich bläute, nach Auswaschen aller in heifsem Wasser löslichen Bestandteile Molischs Reaktion mit Naphthol und konzentrierter Schwefelsäure (rosaviolette Färbung, die bald ins dunkelviolette übergeht) gibt, bei der Nitrierung in Ätheralkohol lösliche, kollodiumähnliche Produkte liefert und endlich in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und darauf in verdünnter Schwefelsäure gekocht, Zucker bildet, so mufste die Annahme entstehen, dafs Cellulose ein wesentlicher Bestandteil tuberkulöser Wucherungen und des Bluts Tuberkulöser sei. Auch das Blut zweier Leichen mit ganz geringer Tuberkulisierung im Oberlappen der Lunge ergab ein positives Resultat. — Das untersuchte Material bestand aus 25 tuberkulösen und 30 nicht tuberkulösen Fällen, unter letzteren Lungen- und Luftröhrenentzündung, Lungenbrand, Lungenemphysem, Neubildungen, Krebs u. s. w. verschiedener Organe, Lupus und Syphilom der Haut, Eiter.

Im menschlichen Körper ist Cellulose bisher nicht, dagegen im tierischen nachgewiesen: im häutigen Sack der Ascidien (Phallusia mamillaris, Frustulia salina u. s. w.) von Schmidt, dann im Mantel der Tunikaten von verschiedenen Beobachtern. (*Medizin. Jahrbücher d. k. k. Gesellsch. d. Ärzte.* 1886. 335. *D. Naturf.* 1887. 6.)

Über die Bestimmung des Schwefels in Eiweifskörpern, von W. Kochs. Salkowsky will durch das Verhalten der Kochsschen und Kemmerichschen Fleischpeptone einigen den Eiweifskörpern eigentümlichen Reaktionen gegenüber darthun, dafs beide Präparate in die Klasse der Eiweifspeptone gehören, was Verf. zu widerlegen sucht.

Der Schwefelgehalt eines Eiweifskörpers entscheidet, ob derselbe zu den eigentlichen Eiweifskörpern oder den Leimen gehört und gibt auch für Gemenge von Eiweifskörpern, wie sie die Peptonpräparate darstellen, verglichen mit den für Eiweifs bekannten Werten, einen Mafsstab ab für die Mengenverhältnisse von Leim- und Eiweifspepton. Die Abweichung der zuerst vom Verf. angegebenen Schwefelzahlen von denen, welche Fresenius fand, ist durch die für Eiweifskörper ungenügende Cariussche Methode erklärt, durch welche bei den angewandten Temperaturen keine völlige Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure stattfand. Es ist für den Ausfall der Resultate gleichgültig, ob man zwei Stunden auf 120°, oder selbst drei Stunden auf 200° erhitzt. Eine noch stärkere Erhitzung der Röhren war wegen der häufigen Explosionen speziell für Fibrin und Acidalbumin nicht gut anwendbar. Hoffentlich wird es gelingen, die Körper, welche nach Carius allein aufgeschlossen werden, zu isolieren. Die Liebigsche Methode der Schwefelbestimmung liefert gut übereinstimmende und zweifellos den Schwefelgehalt der in Rede stehenden Körper richtig angebende Zahlen. Es ist anzunehmen, dafs die Eiweifskörper des Muskels etwa 1 p. z. oder 1,2 p. z. Schwefel enthalten, der Muskelleim dagegen völlig schwefelfrei ist. Getrocknetes und entfettetes Fleisch besitzt 75,5 p. z. Eiweifskörper, 6,6 p. z. Leim und 17,9 p. z. Asche; für die Eiweifskörper berechnet sich der Schwefelgehalt zu 1,1 p. z.

Wegen massenhafter und stürmischer Gasentwickelung ist die Liebigsche Methode der Schwefelbestimmung für manche Körper, besonders aschefreie Eiweifssubstanzen, unbequem. Derartige Substanzen dampft man zuerst mit etwa dem zehnfachen Gewicht Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) auf dem Wasserbade ein und schmilzt die zurückbleibende Kristallmasse mit Kali und wenig Salpeter im Silbertiegel. Man erhält nach diesem Verfahren die gleichen Resultate, als wenn man genau nach Liebig arbeitet. (*Ergänzungshefte z. C.-Bl. f. allg. Gesundh.-Pfl.* 2. 171—78. Bonn. *Chem. Centr.-Bl.* 1886. 894.)

Litteratur.

Das Dispensierrecht der Thierärzte nebst den für Thierärzte wissenswerten Abschnitten der Apothekengesetzgebung für Studirende der Thiermedizin, Thierärzte, Apotheker und Beamte, von K. Wilh. Schlampp, Assist. a. d. Centr.-Thierarzneischule zu München. Mit einem Vorwort von J. Feser, Prof. a. d. kgl. Thierarzneischule zu München. Wiesbaden, J. F. Bergmann. 1886.

Die Frage, ob die Tierärzte das Recht haben, selbständig zu dispensieren, wird bekanntlich neuerer Zeit von vielen Apothekern

bestritten. Der Verf. stellt nun alle Gesetze, welche in dieser Richtung im Deutschen Reiche erlassen sind, zusammen und stellt als Resultat seiner Forschungen folgende beiden Verordnungen auf:

1. Freies Dispensierrecht der Tierärzte des gesamten Deutschen Reiches.

2. Erfüllung der Pflicht der ordnungsgemäfsen Führung von gut eingerichteten Veterinärapotheken durch die Tierärzte.

Die Natur des Milzbrandgiftes, von Dr. Albert Hoffa, Privatdocent und klinisch. Assistenzarzt d. chirurg. Abtheil. des kgl. Juliusspitals zu Würzburg. Wiesbaden, J. F. Bergmann. 1886.

Das vorliegende Werkchen beschäftigt sich nach einem historischen Überblick über die Arbeiten auf diesem Gebiete von Davaine, Sansan, Leplat, Jaillard, Bouley, Bollinger, R. Koch, Pasteur, De Bary, Toussaint, Chauveau, H. Buchner etc. mit der Kultur der Milzbrandbacillen, der Darstellung des Milzbrandalkaloides nach der Stas-Ottoschen Methode, und beschreibt darauf seine Versuche, das Milzbrandalkaloid nach der Briegerschen Methode und nach einer neuen Methode von E. Fischer darzustellen. Den Schlufs des überaus zeitgemäfsen Schriftchens bildet ein Kapitel über die physiologische Wirkung des Milzbrandalkaloides.

Die Ptomaine oder Cadaver-Alcaloide nach einem für den Badischen staatsärztlichen Verein ausgearbeiteten Vortrag. Dargestellt von Dr. H. Oeffinger, Grofsherzogl. Bezirksarzt in Eberbach a. N. Wiesbaden, J. F. Bergmann. 1885.

Wohl selten hat eine Frage in den letzten Jahren so viel Interesse erregt, als die Auffindung von Giften, welche durch Umsetzungen in Kadavern entstanden waren. Diese interessanten Körper, denen man den Namen Ptomaine gegeben hat, haben seitdem vielfach Gerichtsärzte und Gerichtschemiker auf das lebbafteste beschäftigt, und finden wir kaum eine chemische Zeitschrift, welche den Forschungen auf diesem Gebiete in ihren Spalten nicht einen ausgiebigen Platz angewiesen hätte. Es mufs daher mit Dank begrüfst werden, dafs diese vielen Einzelforschungen in eine Monographie zusammen gestellt wurden, und sind wir überzeugt, dafs diese Zusammenstellung in vielen interessierten Kreisen Eingang finden wird.

Kleine Mitteilungen.

Zur Herstellung von Ultramarin aus japanesischem Kaolin, von K. Iwabuchi. Verfasser hat verschiedene in Japan vorkommende Kaolinarten auf ihre Verwendbarkeit zur Ultramarinherstellung untersucht. Derselbe benutzte Kaolin von Goto, Gairome, Harima, Yamato, Torosoishi, Tonoguchi, Shigaraki und Shiraye (I—VIII). Die Analysen dieser verschiedenen Kaolinvorkommen finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt:

Zusammensetzung	I		II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Kieselsäure	48,85	48,42	53,90	65,49	62,41	74,53	76,78	58,42	47,74
Thonerde	36,89	37,09	41,95	28,31	24,73	16,75	17,02	28,37	36,68
Eisenoxyd	0,46	0,50	1,25	0,41	2,68	0,75	0,43	1,20	0,42
Kalk	0,40	0,45	0,56	0,74	0,49	1,65	0,41	1,42	0,99
Magnesia	0,15	0,01	—	—	—	0,17	0,11	—	—
Kali	6,80	6,43	1,78	0,34	0,54	1,88	—	2,53	0,24
Natron	0,87	0,83	0,48	1,44	—	1,58	0,36	2,65	0,21
Glühverlust	5,90	6,16	—	3,16	9,84	3,06	5,22	5,29	13,64
	100,32	99,89	99,92	99,89	100,69	100,37	100,33	99,88	100,02
Verhältnis von $Al_2O_3 : SiO_2$	1:2,25	1:2,22	1:2,2	1:3,9	1:4,29	1:7,12	1:7,67	1:3,55	1:2,25

Der Kaolin von der Insel Goto (I) kommt als feines weifses Pulver vor. Das aus demselben erzeugte Ultramarin ist von ziemlich matter Farbe, was vielleicht eine Folge des hohen Kaligehaltes ist. Auch die Kaolinvorkommen von Gairome, Harima, Yamato, Tororoishi und Tonoguchi (II bis VI) liefern gar kein oder nur sehr schlechtes Ultramarin. Bei den letzteren drei Vorkommen (IV bis VI) liegt der Grund davon jedenfalls in dem vergleichsweise zur Kieselsäure sehr hohen Thonerdegehalte. Kaolin von Shigaraki (VII) wird in Kyota zur Porzellanfabrikation benutzt; er liefert ebenfalls kein schönes Ultramarin, sondern solches mit rötlichem Stiche. Am besten geeignet zur Ultramarinherstellung ist der Kaolin von Shiraye (VIII), welcher sich am Flusse Nasubi findet und in der Porzellanfabrik in Seto verarbeitet wird. Wie aus der oben gegebenen Analyse ersichtlich ist, enthält dieser Kaolin wenig Unreinigkeiten, und das Verhältnis von Kieselsäure zu Thonerde ist darin 2:1. Durch 3stündiges Erhitzen einer nach Genteles Vorschrift hergestellten Mischung von 50 g Kaolin, 50 g Soda, 30 g Schwefel und 6 g Holzkohle erhielt Iwabuchi eine gleichmäfsige gesinterte Masse. Durch Waschen, Mahlen und Behandeln derselben mit Schwefel wurde Ultramarin von dunkelblauer Farbe und ziemlichem Glanze erhalten. Die Ausbeute an fertigem Ultramarin betrug 30 p. z. der verwendeten Mischung. Durch Erhitzen von 50 g Kaolin, 50 g Natriumsulfat und 8,5 g Holzkohle erhielt Verf. 44 Gew.-Prozent Ultramarin von hellerem Stiche, welches jedoch keinen Glanz zeigte.

Iwabuchi hat auch versucht, aus einer Mischung von Kaolin und Kieselsäure, welche das Verhältnis von Thonerde und Kieselsäure 1:3 zeigte, Ultramarin darzustellen. Durch Erhitzen mit Soda erhielt er ein rotstichiges Ultramarin, welches der Einwirkung von verdünnter Essigsäure und Alaunlösung besser widerstand. Durch Erhitzen der gleichen Mischung mit Natriumsulfat liefs sich kein Ultramarin erzeugen. Der Versuch, Ultramarin durch Erhitzen von Shiraye-Kaolin mit Mischungen von Soda und Natriumsulfat, Kohle und Schwefel herzustellen, lieferte gutes Ultramarin, welches aber weniger Glanz als das mit Soda allein dargestellte besafs. (*Dingl. pol. Journ.* 1886. **262.** 331.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 7. VII. Jahrgang. 19. Februar 1887.

Vereinsnachrichten.

Zur Aufnahme in den Verein analytischer Chemiker hat sich gemeldet:
Herr Dr. VOGEL, Assistent der amtlichen Versuchsstation in Bonn.

Original-Abhandlungen.

Über den Stickstoff- und Eiweißgehalt der Steinnußspäne.

Vor fast 2 Jahren kamen mir zuerst die Abfallspäne von den Steinnüssen als Futtermittel zur Hand, wie sie bei der Fabrikation der Knöpfe erhalten werden, im ganzen fein geraspelte oder gedrehte Späne. Die mir damals allein vorliegenden zwei Analysen der Versuchsstation Kiel gaben als wesentliche Bestandteile an 4,3 p. z. Proteïn, 1,48—1,38 p. z. Fett, 44,44 und 59,35 p. z. Kohlehydrate, 32,43 und 16,20 p. z. Rohfaser, sowie 6,32 und 6,46 p. z. Asche. Auffällig sind die bedeutenden Verschiedenheiten in Rohfaser und Kohlehydraten, die entweder in der Analyse oder dem sehr verschieden zusammengesetzten Materiale Erklärung finden können.

Meine damaligen Untersuchungen der eingesendeten Probe ergaben nur 5,0 p. z. Cellulose, 1,9 p. z. Fett, 6,27 p. z. Asche, 62,28 p. z. löslicher Kohlehydrate und 15,75 p.z. stickstoffhaltiger Substanz (Proteïn). Bei der Bestimmung des Stickstoffes wurde sowohl die Natronkalkmethode, wie diejenige von KJELDAHL verwendet und dabei beobachtet, daſs eine weit längere Zeit der Einwirkung notwendig sei, um sämtlichen Stickstoff zu erhalten, so beanspruchte z. B. das Glühen mit Natronkalk 4—5 Stunden Zeit, und nach KJELDAHL war es auch notwendig, noch länger zu erhitzen, wie sich in dem weiteren Verlauf der Untersuchungen noch zeigen wird. Da der hohe Gehalt an Stickstoff bis jetzt nicht bekannt war, lieſs ich Steinnüsse selbst raspeln und die so gewonnenen reinen Späne prüfen, jedoch wurden auch hier 2,24 p. z. Stickstoff = 14,0 Proteïn erhalten.

Bei der Behandlung der selbst bereiteten Späne wurde ferner festgestellt, daſs durch Kochen mit Wasser 10—11,9 p. z. in Wasser lösliche Teile erhalten werden, was bei diesen steinharten Massen nicht

zu erwarten war, jedoch schon von SCHLEIDEN beobachtet wurde. Derselbe sagt S. 431 des zweiten Teiles der *Grundzüge der wissenschaftlichen Botanik* über die Keimung und den Samen: „Nämlich entweder enthalten die Zellen verhältnismäſsig weniger Schleim, aber sehr viel Stärkemehl, so bei den Kotyledonen der Leguminosen, im Eiweiſskörper der Cerealien, oder sie enthalten mehr Schleim und daneben statt der Stärke ein fettes Öl, so in den Kotyledonen der Cruciferen, im Eiweiſskörper vieler Palmen und Euphorbiaceen, oder endlich, sie enthalten fast nur Schleim, aber ihre Wände sind auffallend verdickt, und dieser Zellstoff befindet sich in einem andern physikalischen Zustande als der gewöhnliche, oder ist auch selbst chemisch von ihm verschieden. Insbesondere ist er leichter auflöslich, leichter zersetzbar als der andre. Dies letztere Verhältnis finden wir in Kotyledonen einiger Leguminosen, z. B. der Tamarinde und in dem Eiweiſskörper mehrerer Palmen, z. B. der Dattelpalme, und am ausgebildetsten in der Taguanuſs (Phytelephas)."

Die Botanik bezeichnet das Endosperm als mehlig, eiweiſshaltig und ölig (E. farinosum, albuminosum, oleosum).

SCHENK äuſsert sich über den Ausdruck Albumen der Botaniker folgend[1]:

„Hier ist ein Miſsbrauch der Terminologie zu erwähnen, der bei der Anwendung des Wortes Albumen geschieht. Das Albumen ist ein physiologisch-chemischer Begriff, der nicht für morphologische Bezeichnungen angewendet werden soll; dennoch ist dieses mit der Bevorzugung dieses Wortes vor dem richtig gebildeten Ausdruck „Endosperm" geschehen, so daſs man solche „contradictio in adjecto" antrifft, wie „Albumen farinosum" an Stelle von „Endospermium farinosum." Man mag zugeben, der Kürze wegen den Ausdruck „Endospermium albuminosum" in Albumen, Sameneiweiſs, zusammenzuziehen; aber es muſs mit dem Bewuſstsein geschehen, daſs es nur eine Abkürzung ist. — Das Albumen wird dann gewöhnlich seiner Härte und inneren Struktur nach als mucilaginosum, carnosum, carneum, osseum und eburneum unterschieden; letzteres ist das bekannte Endosperm von Phytelephas und von andern Palmen."

Es handelt sich demnach bei den sog. Steinnüssen um das Endosperm, welches stets Eiweiſsstoffe enthält und zwar nicht wenig, wie dies zur, wenn auch unrichtig angewendeten, Bezeichnung „Albumen" geführt hat.

Die wiederholt anderwärts und namentlich in der Versuchsstation Kiel ausgeführten Bestimmungen ergeben niemals so hohe Zahlen für den Stickstoff, aber auch Schwankungen von 2,85—5,12 p. z. Proteïn, weshalb von mir sofort Prüfungen von neuem in Angriff genommen wurden. Gleichzeitig bestätigte Dr. LIEBSCHER durch mikroskopische Prüfung die Reichhaltigkeit der Endospermschnitte an Eiweiſssubstanzen, und Futtermischungen mit diesen Steinnuſsspänen ergeben,

---

[1] Handbuch der Botanik. *Encyclopädie der Naturwissenschaften.* I. S. 747.

nach dessen Angaben, eine so reichliche Mastung bei Schafen, wie sie nur bei einem hohen Eiweifsgehalte eintreten konnte.

Die wiederum aufgenommenen Versuche ergaben nach sorgfältigster Kontrolle der Titerflüssigkeiten:

Proben mit Natronkalk:

I. 1,96 p. z. Stickstoff, II. 1,96 p. z., III. 2,52 p. z., IV. 2,20 p. z. und V. 2,52 p. z.

Nach KJELDAHL:

VI. 2,52, VII. 2,52 p. z.

Mit 6,25 vervielfältigt wurden an Eiweifsstoffen erhalten:

I. und II. = 12,25 p. z., III., VI., VII. 15,75 p. z., IV. 13,75 p. z.

Die Analysen I., II., III., VI. und VII. waren von meinem Assistenten Dr. HERTZ, IV. von Assistent STARK und V. von Herrn stud. OBERDOERFFER ausgeführt worden.

Ein blinder Versuch nach KJELDAHL ergab die Reinheit der verwandten Apparate und Reagenzien.

Endlich wurde noch eine Bestimmung des Stickstoffes als Gas ausgeführt und hierbei erhalten:

1 g Steinnufsspäne gaben 21,8 ccm N bei 16° C. und 0,743 M. B. = 2,528 p. z. N = 15,80 p. z. Proteïn.

Die Ergebnisse der Methode nach DUMAS gelten als die entscheidenden, wenn sie auch leicht wenig zu hoch ausfallen.

War nach diesen vollgenügenden Versuchen der hohe Gehalt der vorliegenden Proben an Stickstoff aufser Zweifel und deshalb die weitere Untersuchung geschlossen worden, so gaben weitere Analysen anderwärts wiederum Anlafs zu erneuter Aufnahme derselben.

Proben der Späne, wie sie Herr Dr. LIEBSCHER zu den Fütterungsversuchen verwendete, waren in den Versuchsstationen Halle und Kiel auf den Gehalt an Stickstoff geprüft worden und hatten hier nur 0,4 p. z. Stickstoff ergeben, eine gleiche, welche ich an R. F. sandte, ergab ebenfalls nicht mehr, sowohl nach KJELDAHL, wie VARRENTRAPP und WILL geprüft.

Um deshalb Klarheit in die Sache zu bringen, wandte ich mich an meinen früheren Assistenten Herrn Dr. MÜLLER, d. Z. Apotheker in Göfsnitz bei Altenburg, und bat denselben um Auswahl reinster Steinnufsspäne aus den dortigen Knopffabriken.

Die Steinnüfse sind hauptsächlich oder fast allein Früchte von Phytelephas macrocarpa und microcarpa, jedoch sollen auch die harten Samenkerne der afrikanischen Dhumpalme (Cucifera thebaica), sowie die reifen Früchte der Arecapalme (Areca Catechu) in Verarbeitung gezogen werden.

Die von Herrn Dr. MÜLLER mir freundlichst besorgten Späne waren sehr rein und weifs und trugen die Bezeichnung Guajaquil, Tumaco und Savanilla; dies sind Verschiffungsorte und zwar kommen von ersterem Hafen namentlich die kleinen Steinnüsse, von den beiden letzteren gröfsere oder mittlere, jedoch nur Nüsse von Phytelephas, so weit es mir zu verfolgen möglich war.

Zunächst wurde das Verhalten gegen Wasser, die Löslichkeit der knochenharten Masse darin, geprüft.

Je 5 g der Späne wurden mit 200 ccm Wasser angeschüttelt und in der Stubenwärme etwa 15 Stunden lang stehen gelassen, sodann filtriert und der Rückstand nach dem Trocknen gewogen. Es waren so in der Kälte in Lösung gegangen: Savanilla 7,94, Tumaco — 6,85, Guajaquil 7,25 p. z. Durch Kochen, unter Zusatz von 1—2 Tropfen Essigsäure, schied sich flockig Eiweifs aus und betrug die Menge desselben auf Prozente der Späne berechnet: Savanilla — 3,68, Tumaco — 4,09, Guajaquil 5,1 p. z.

Diese abgeschiedenen Eiweifsmengen verhielten sich beim Glühen u. s. w. völlig wie Eiweifs.

Andre wässerige Auszüge ergaben die Eiweifsreaktionen mit Salpetersäure, Quecksilberchlorid, Gerbsäure auf das bestimmteste. Kochendes Wasser löste zwar gleiche Mengen (bei Savanilla 7,20 p. z.) auf, die Lösung enthielt aber 1—2 p. z. weniger Eiweifs, welche demnach sich durch das Kochen abgeschieden hatten.

Versuche mit wenig Natron und Kochen führten zu keinem besseren Ergebnis; es gingen dann in Lösung Savanilla — 8,10, Guajaquil 8,35, Tumaco 11,6 p. z., und die Abscheidung von Eiweifs daraus ergab nur Savanilla 2,1, Guajaquil 2,13, Tumaco 2,25 p. z., demnach hatte sich das Alkali gebunden, was auch an der immer schwächer werdenden alkalischen Reaktion hervortrat, und Eiweifs blieb mehr in Lösung.

Die ersten Versuche mit Wasser wurden von Herrn Assistent stud. chem. MOELLER, diejenigen mit Alkali von Herrn Assistent STARK ausgeführt und beweisen beide sowohl die Leichtlöslichkeit eines ansehnlichen Teiles — gegen 10 p. z. — des Endosperms in Wasser, auch nach Zusatz von Alkali.

Stickstoffbestimmungen.

Dieselben wurden nach KJELDAHL, VARRENTRAPP und WILL und DUMAS ausgeführt. Die bei den ersten Bestimmungen nötigen Titerflüssigkeiten waren mehrfach kontrolliert, teilweise besonders erneuert und standen ferner zur täglich sich wiederholenden Benutzung bei andern Bestimmungen bereit, wo jede derselben abermals zum Vergleiche dienen konnte.

Herr stud. chem. KOCH fand nach KJELDAHL: 0,5 g Substanz ergaben eine Sättigung von ccm 1/10 Normalschwefelsäure:

Savanilla 6,	Guajaquil 7,	Tumaco 7 =	
1,68	1,96	1,96	p. z. Stickstoff.
10,5	12,25	12,25	p. z. Eiweifsstoffe.

Der Versuch wurde nach KJELDAHL mit Guajaquil wiederholt, jedoch Salzsäure vorgeschlagen und der Stickstoff als $(H_4N)_2PtCl_6$ bestimmt, wobei 1,124 p. z. erhalten wurden = 7,025 p. z. Proteïn.

Herr stud. chem., Apotheker GRIESHAMMER untersuchte sowohl Savanilla- wie Guajaquilproben doppelt.

I. Nach KJELDAHL, nach der Farblosigkeit noch 1/2 Stunde gekocht = 1,76 p. z. N,
nach 3/4stündigem weiteren Kochen bei einer neuen Probe = 2,5 p. z. N.

II. Nach VARRENTRAPP und WILL, 3 Stunden geglüht = 1,96 p. z. N,
nach 5stündigem Glühen einer neuen Probe = 2,4 p. z. N.

Eine blinde Probe nach KJELDAHL, ebenfalls 1/2 Stunde gekocht, ergab keinen N; die Apparate waren vorher gut ausgespült worden, wie bei jeder dieser Analysen.

III. Guajaquilspäne ergaben ebenfalls nach KJELDAHL geprüft = 1,48 p. z. N.

Herr stud. chem., Apotheker HOFFMANN untersuchte im Laufe des Sommers 1885 ältere vorhandene Proben, welche einen noch höheren Gehalt an Stickstoff erwiesen hatten, bis 2,5 p. z.

Nach KJELDAHL:

I. 0,5 g Substanz ergaben ein Destillat, welches 9 ccm 1/10 Normalsäure gesättigt enthielt = 2,52 p. z. N = 15,75 p. z. Proteïn.

II. 0,5 g hatten 8 ccm Säure gesättigt = 2,24 p. z. N = 14,0 p. z. Proteïn.

III. 0,5 g Substanz hatten 8,5 ccm Säure gesättigt = 2,58 p. z. N = 14,88 p. z. Proteïn.

IV. Mit Natronkalk wurden 1,96 p. z. N erhalten = 12,25 p. z. Proteïn.

Eine andre Probe ergab mit Natronkalk und Platinchlorid bestimmt 0,92 p. z. N und dieselbe nochmals wiederholt

V. und titriert = 1,06 p. z. N.

VI. Eine dritte Probe ergab nach KJELDAHL = 1,12 p. z. N.

Endlich untersuchte Herr HOFFMANN Guajaquil- wie Savanillaspäne nach DUMAS:

VII. 1 g Guajaquilspäne gab 19,5 ccm N-gas bei 13° C. und 739,5 mm B = 2,28 p. z. N.

VIII. 1 g Savanillaspäne gab 18 ccm N-gas bei 9° C. und 748 mm B = 2,15 p. z. N.

IX. Der vorige Versuch wurde durch Aufblähen der Verbrennungsröhre bei dem letzten Durchleiten der Kohlensäure beendet, weshalb eine nochmalige Verbrennung angestellt wurde, die nunmehr ergab:

1 g = 20 ccm N-gas bei 6° C. und 748 mm B = 2,42 p. z. N.

Herr Apotheker MEYER bestimmte ferner in den 3 vorhandenen Proben den Stickstoff nach KJELDAHL und erhielt bei

Tumaco = 2,52 p. z.
Savanilla = 2,24 p. z.
Guajaquil = 1,96 p. z.

Herr Assistent STARK bestimmte in letzterer Probe (Guajaquil) nochmals den Stickstoff nach KJELDAHL und erhielt

0,5 Substanz sättigten 7 ccm 1/10 Normalsäure = 1,96 p. z. N.

Herr Assistent Dr. HERTZ untersuchte nochmals Guajaquilspäne und erhielt bei vorgeschlagener Normalsalzsäure und Teilung derselben 1, durch Platinchlorid 2,0 p. z. N, mit Titrierung 2,1 p. z.

Hierbei ist zu bemerken, dafs bei diesen Versuchen mit den weiteren Proben stets bei Natronkalk 5 Stunden lang, bis zum völligen Aufhören der Gasentwickelung geglüht, nach KJELDAHL noch längere Zeit nach dem Eintreten der Farblosigkeit fortgekocht wurde.

Bestimmung der Asche.

Die früheren Bestimmungen der Versuchsstation Kiel ergaben 6,32 und 6,48 p. z. Asche, diejenige der hier zuerst untersuchten Probe ebenfalls 6,27 p. z.

Bei der Reinheit der jetzt gebotenen Späne wurden 2 Aschenbestimmungen gleichfalls vorgenommen und I. 0,99 p. z. erhalten, II. 1,1 p. z., demnach weit weniger, wie bei der gewöhnlichen Handelsware.

Die Asche reagierte neutral oder färbte befeuchtetes Curcumapapier erst nach einiger Zeit schwach; dieselbe enthielt weder Kohlensäure noch Kieselsäure und bestand nur aus Phosphat. Eine genauere Bestimmung wurde für unnötig erachtet.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigen vollkommen die von mir in den ersten Prüfungen gewonnenen und beweisen für diese, hier zur Untersuchung gezogenen Proben folgenden prozentischen Gehalt an Stickstoff:

Erste Untersuchung von Spänen unbekannten Ursprunges = 2,24 p. z. Stickstoff.

Spätere Wiederholung = 1,96 — 1,96 — 2,52 — 2,20 — 2,52 mit Natronkalk ausgeführt.

Nach KJELDAHL = 2,52 — 2,52 p. z.

Nach DUMAS = 2,528.

Die letztere, wenn auch genaueste, Bestimmung fällt sehr leicht etwas zu hoch aus; nach ROSE beträgt jedoch bei vorsichtiger Arbeit das Mehr kaum $1/2$ p. z., meistens weit weniger.

Die Differenz unter diesen sämtlichen Bestimmungen beträgt fast 50 p. z.

Die zu Anfang dieses Semesters erhaltenen, bestimmten Proben von Steinnufsspänen ergaben ferner an Stickstoff:

Savanilla: 1,68—1,76—2,40—2,15—2,42—2,24 p. z. Die Zahlen 2,15 und 2,42 sind nach der Methode von DUMAS erhalten worden.

Guajaquil: 1,96—1,48—2,28—1,96—1,96 p. z. Die höchste Zahl 2,28 wurde bei der Bestimmung des Gases erhalten.

Tumaco: 1,96—2,52 p. z.

Die Differenzen betragen demnach auch hier gegen oder über 50 p. z., erreichen aber niemals die andren Orts erhalten niedrigeren Gehalte von 0,4 p. z. Stickstoff.

Versuche, welche mit gemischtem Materiale der Handelsproben gemacht wurden, ergaben ferner Herrn stud. chem. HOFFMANN:

2,52—2,24—2,38—0,92—1,06—1,12 p. z. Stickstoff.

Von den reinen Proben, wie sie mir jetzt zu Gebote standen, sendete ich endlich einige an befreundete Kollegen und erhielt folgende Ergebnisse mitgeteilt:

E. S. fand nach VARRENTRAPP und WILL bei Savanilla 0,83, Tumaco 0,78, Guajaquil 0,79 p. z. Stickstoff, nach KJELDAHL: Savanilla 0,81, Tumaco 0,799.

C. A. fand dagegen nach KJELDAHL: Savanilla 0,61, Guajaquil 0,573, Tumaco 0,63 p. z. (Berechnung auf die gewöhnliche, ungetrocknete Substanz.)

Eine Erklärung dieser auffallenden, verschiedenen Ergebnisse kann auf zweierlei Weise gesucht werden, einmal in der Bestimmungsweise, sodann im Materiale selbst, da bei letzterem eine gleichmäſsige Mischung des Fabrikabfalles wohl nicht erwartet werden kann.

Nach der schon von SCHLEIDEN beobachteten Leichtlöslichkeit des elfenbeinharten Endosperms dieser Palmenfrüchte und der von mir festgestellten reichlichen Abscheidung von Eiweiſs (3—4 p. z.) durch Kochen des kalt bereiteten wässerigen Auszuges der Steinnuſsspäne ist wohl ein angemessen hoher Gehalt an Stickstoff zu erwarten und die verschiedenen Eiweiſskörper zählen zu denjenigen Stoffen, deren Verhalten im voraus gar nicht zu bestimmen ist. In dem Verlaufe der von mir veranlaſsten Stickstoffbestimmungen nach VARRENTRAPP und WILL oder KJELDAHL habe ich wiederholt die notwendige lange Dauer der Versuche hervorgehoben und ebenso andre Ergebnisse bei kürzerer Einwirkung erhalten.

C. AMTHOR fand in neuester Zeit bei allerdings andern Körpern[1] nach der Methode von KJELDAHL bei Chinolintartrat 1 Stunde gekocht = 2,20 p. z. Stickstoff, 3 Stunden gekocht = 3,10, 6 Stunden = 4,30, 15 Stunden = 4,60, während der wirkliche Gehalt 6,86 p. z. beträgt! Bei Pyridinnitrat stieg der gefundene Stickstoff von 12,15—17,90 p. z. bei Kochung von 1—15 Stunden, während der wirkliche Gehalt 19,29 p. z. beträgt.

Bei den unter meiner Leitung früher ausgeführten Untersuchungen über Albumin und Legumin[2] fand THEILE nicht nur sehr verschiedenes Verhalten des Stickstoffes, so daſs vergleichende Untersuchungen erst Aufschluſs gaben, sondern auch des Kohlenstoffes, welcher beim Verbrennen mit Kupferoxyd in äuſserst verschiedenen Mengen erhalten wurde, erst Bleichromat ergab gleiche und höhere Zahlen.

Bei der so lange schon gebräuchlichen Methode von VARRENTRAPP und WILL ist es bekannt, wie hartnäckig oft Stickstoffverbindungen der Überführung in Ammoniak Widerstand leisten.

Diese gewiſs berechtigten Einwürfe können jedoch nicht auf die hier an andern Orten erhaltenen weit geringeren Stickstoffmengen bei den Steinnuſsspänen übertragen werden, da ein Irrtum wohl längst erkannt worden wäre.

---

[1] *Archiv der Pharmacie.* 1886. Bd. 228. S. 790.
[2] *Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaften.* Bd. 3 u. 4.

Die mikroskopische Untersuchung ergibt jedoch den wünschenswerten Aufschlufs, indem sich hier sowohl bei den grofsen, wie kleinen Steinnüfsen gleichbleibend die sehr verschiedene Lagerung der Eiweifsstoffe leicht erkennen läfst. Die Reaktionen wurden mit MILLONS Reagens, mit Methylviolett und Jodjodkalium ausgeführt, letzterem aber schliefslich der Vorzug gegeben, namentlich da gleichzeitig auf Stärke geprüft wird und dann die dunkelrotbraune Färbung der Eiweifsstoffe sehr rasch und scharf eintritt.

Das bekannte sehr regelmäfsig gestaltete Gewebe der Zellen der Steinnüsse unterhält eine Menge rundlicher oder längsgestreckter Räume, welche entweder leer oder mit Eiweifskörpern erfüllt sind. Stärke ist überhaupt nicht vorhanden, sondern es lagern nur Eiweifskörper in diesen Öffnungen und zwar um so reichlicher, so dafs endlich sämtliche Höhlungen erfüllt sind, nach aufsen, nach der Rinde zu, während im Inneren der Nüsse zahlreiche nicht erfüllte Hohlräume auftreten, jedoch keineswegs in gleichmäfsiger Verteilung. Die Menge des so mikroskopisch erkennbaren Eiweifses ist sehr bedeutend, aber auch sehr verschieden; läfst man mikroskopische Schnitte längere Zeit in Wasser liegen und untersucht dann von neuem, so findet man eine grofse Zahl von Zellräumen mehr oder minder vollständig entleert, so dafs auch dadurch die Leichtlöslichkeit beobachtet werden kann.

Wie die hier gegebenen Analysen zeigen, habe ich eine ganze Reihe sog. Schulanalysen von geübten Chemikern anstellen lassen zu gegenseitiger Kontrolle und dabei den früher erhaltenen hohen Gehalt an Stickstoff und Eiweifs von neuem erwiesen, jedoch ebenso auch sehr bedeutende Schwankungen erhalten. Die noch niedriger gefundenen Zahlen können in erster Linie auf der ungleichen Menge der Eiweifskörper in den verschiedenen Lagen der Zellen beruhen, wie es bei andern Samen gleichfalls der Fall ist, es kann aber auch ebenso leicht in dem verschiedenen Verhalten der Eiweifsstoffe der Grund gesucht werden, welche verschieden starken Widerstand der Überführung in Ammoniak leisten.

Jena. E. REICHARDT.

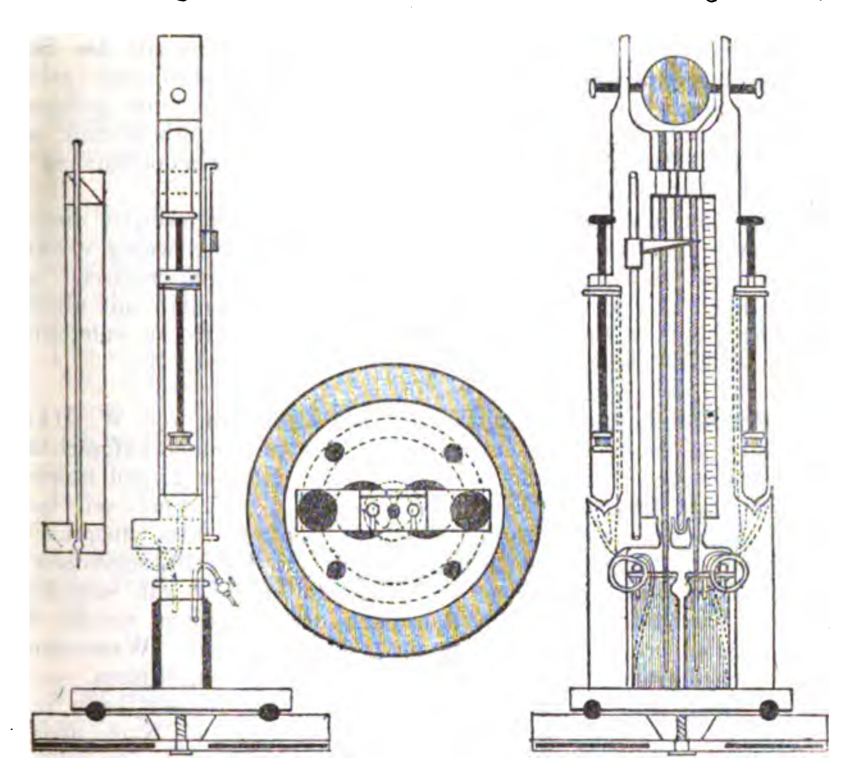
Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Bestimmung eines Kalkgehaltes in Cölestin, von BÄRWALD. Schmelzen mit kohlensaurem Kalinatron, auswaschen mit Wasser, welchem die gleiche Menge neutrales kohlensaures Ammon zugesetzt worden, lösen der Karbonate in verdünnter Salpetersäure, verdampfen zur Trockne, umrühren mit einem Gemisch von gleichen Teilen wasserfreiem Alkohol und Äther während $^1/_2$ Stunde, filtrieren, wobei sich das auf dem Filter zurückbleibende Strontiumnitrat im Spektralapparat als kalkfrei erwies; eindampfen des Filtrates wieder zur Trockne, noch zweimalige Wiederholung derselben Operation, wobei auch das Kalk-

salz rein erhalten wird. (*Zeitschr. f. Krystallographie.* 1886. 12. 3. — *Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 1887. 11.)

Ein verbesserter Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen von Kohlenstoff nach der Methode von Stead[1], von C. H. Ridsdale. Die Egertzsche Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen versagt, wenn der Gehalt an Kohlenstoff niedriger als 0,07



p. z. beträgt. Dagegen gestattet die Steadsche Alkalimethode, wie sie im *Repertorium* a. a. O. beschrieben ist, noch 0,0025 p. z. zu bestimmen. Verf. empfiehlt daher die letztere Methode und beschreibt einige praktische Abänderungen, wie sie aus der Figur ersichtlich sind, um zuverlässiger arbeiten zu können. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 1886. 586.)

Neue Farbenreaktionen der Stärke- und der Gummiarten, von Anton Ihl. Die Phenole geben mit allen Kohlehydraten bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure ziemlich gleiche Reaktionen, nur ist die Temperatur, bei welcher die Farbenerscheinungen hervortreten, eine etwas verschiedene. Am empfindlichsten wirken die Phenole auf Rübenzucker ein.

[1] *Rep. anal. Chemie.* 1883. 327.

Bei der Stärke ist eine höhere Temperatur notwendig, um die Farbenerscheinungen hervorzurufen. Wenn man etwas Stärke auf einer Uhrschale mit alkoholischer a-Naphtollösung befeuchtet und mit erwärmter konzentrierter Schwefelsäure beträufelt, so färbt sich die Stärke prächtig dunkelrotviolett. Derselbe Vorgang, mit alkoholischer Thymollösung wiederholt, gibt eine zinnoberdunkelrote Färbung der Stärke. Die gleiche Färbung bringen Kresol, Guajakol und Brenzkatechin so angewendet hervor. (Kresol, Guajakol wirken auch sehr empfindlich auf Zucker ein.) Eine alkoholische Resorcinlösung erteilt der Stärke bei Gegenwart erwärmter konzentrierter Schwefelsäure eine gelbrote Färbung, ebenso wirkt Orcin, während Phloroglucin eine gelbbraune Färbung hervorruft. Dieselben Farbenerscheinungen erhält man, wenn man Stärke oder Stärkekleister mit alkoholischen Phenollösungen und konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt.

Bei den Gummiarten rufen die Phenole so angewendet dieselben Farbenerscheinungen hervor, nur ist hier eine ganz wenig erwärmte konzentrierte Schwefelsäure zu verwenden. Charakteristisch wirkt Phloroglucin auf Arabin ein. Kocht man etwas Arabin mit alkoholischer Phloroglucinlösung und konzentrierter Salzsäure, so entsteht ein prachtvoll kirschroter Farbstoff. (*Chemiker-Ztg.* 1887. 19.)

Verfahren zum Aufschliefsen von Zinnstein, von W. Hampe. Bei analytischen Arbeiten wird der Zinnstein gewöhnlich aufgeschlossen durch Schmelzen mit Ätzalkalien, oder aber mit Soda und Schwefel. Bequemer als diese Methoden ist das folgende, vom Verf. seit bereits ca. 20 Jahren angewandte Verfahren. Man wägt das überaus fein zerriebene zinnsteinhaltige Mineral in einem Porzellanschiffchen ab, bringt letzteres in ein schwer schmelzbares Glasrohr auf eine Unterlage von Platinblech (um ein Anbacken des Porzellans an das Glas beim Glühen zu verhindern), leitet reines trockenes Wasserstoffgas durch die Röhre und erhitzt 1—2 Stunden lang zum Glühen. — Das bei der Reduktion des Zinnsteins sich bildende Wasser kann in bekannter Weise aufgefangen und gewogen werden. — Nach dem Erkalten behandelt man den Inhalt des Porzellanschiffchens mit verdünnter Salzsäure bei gelinder Wärme und filtriert, wenn ein Rückstand bleibt, diesen ab. Er enthält bei richtiger Arbeit keinen unaufgeschlossenen Zinnstein mehr. Man prüft ihn darauf, indem man ihn den angegebenen Operationen nochmals unterwirft. — Aus der salzsauren Lösung fällt man das Zinn etc. durch Schwefelwasserstoff und verarbeitet Niederschlag wie Filtrat nach bekannten Regeln. — Neben leichter Ausführbarkeit und grofser Akkuratesse gewährt das beschriebene Aufschliefsungsverfahren auch noch den Vorteil, dafs es eine Trennung des Zinnsteins von unlöslichen Silikaten, Aluminaten u. s. w. gestattet, so dafs diese aus einem derartigen Mineralgemenge gesondert und für sich untersucht werden können. (*Chemik.-Ztg.* 1887. 19.)

Ein Gasolingebläse und Muffelofen, von William Hoskins. (*Zeitschr. f. analyt. Chemie.* 1887. 45.)

Neues Grisoumeter zur Bestimmung des Methans in Gruben-Wettern, von P. von Mertens. (*Zeitschr. f. anal. Chemie.* 1887. 42.)

Apparat zur Ausführung elektrolytischer Arbeiten, von Dr. Robert von Malapert. (*Zeitschr. f. analyt. Chemie.* 1887. 56.)

Filter mit Fettrand, (briefliche Mitteilung) von A. Gawalovski. (*Zeitschr. f. analyt. Chemie.* 1887. 51.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Beiträge zur Butteranalyse, von F. W. A. Woll. Die drei hauptsächlich in Amerika zur Kunstbutterfabrikation benutzten Rohprodukte sind Oleo oil, Neutral oil und Sesamöl. Das Oleo oil wird aus Rinderdarm- oder Nierenfett hergestellt und zeigt im Mittel ein spezifisches Gewicht von 0,90369 und einen Schmelzpunkt von 27,6° C., 1 g verbraucht bei der Köttstorferschen Methode 193,4 mg Kalihydrat, und 2,5 g liefern bei der Reichertschen Methode ein Destillat, zu dessen Neutralisation 0,09 ccm 1/10-Normal-Natronlauge nötig sind.

Das sogenannte Neutral oil wird aus Schweinenierenfett dargestellt. Sein spezifisches Gewicht ist 0,90530, sein Schmelzpunkt 38,1° C., 1 g verbraucht bei der Köttstorferschen Methode 193,3 mg KOH, 2,5 g erfordern bei dem Reichertschen Verfahren 0,16 ccm 1/10-Normallauge.

Das spezifische Gewicht der reinen Butter wird gewöhnlich zwischen 0,914 und 0,9120 angegeben. Verf. fand bei 7 der untersuchten Naturbutterproben ein niedrigeres spezifisches Gewicht. Der niedrigste Wert, den er erhielt, ist 0,91107. (*Zeitschr. f. analyt. Ch.* 1887. 28.)

7. Agrikulturchemie.

Über die Bestimmung des Ammoniaks in Ackererden, von W. Knop. Bei der Bestimmung des Ammoniaks in Ackererden durch eine Mischung von Javellescher Lauge mit unterbromigsaurem Natron ist es notwendig auf die dabei erfolgende Kontraktion Rücksicht zu nehmen. Aus zahlreichen Versuchen geht hervor, dafs, wenn man die Lösung des unterbromigsauren Natrons so herstellt, dafs die Grenze von 0,5 g an Natronhydrat pro 200 ccm Boraxlösung nicht überschritten wird, keine Kontraktion eintritt. Eine derartige Lösung bereitet man, indem man das betreffende Quantum an unterbromigsaurem Natron durch Wechselzersetzung des unterbromigsauren Kalks mit der Boraxlösung sich bilden läfst. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 1.)

8. Pharmazie.

Spiritus aetheris nitrosi und Gewinnung von Oxalsäure aus dem Destillationsrückstande, von H. Frickhinger. Die Vorschrift, welche Pharmakop. Germanica (sowohl die zweite als die erste Auflage) zu diesem seit Raymund Lull und Basilius Valentinus bekannten

Präparate gibt, verlangt, daſs 4 Teile Weingeist von 0,832 und ein Teil Salpetersäure von 1,185 der Destillation unterworfen werden.

Seit der Entdeckung des Aldehyds durch DOEBEREINER und der Klarlegung des Prozesses der Bildung desselben durch LIEBIG ist es eine bekannte Thatsache, daſs bei der Destillation des Gemisches von Salpetersäure und Weingeist Hand in Hand mit der Bildung von Salpetrigsäure-Äthylester (Äthylnitrit) die Bildung von Äthylaldehyd geht, ja eigentlich diese jener vorangeht. Der Aldehyd ist neben geringen Mengen von Essigsäure- und Ameisensäure-Äthylester ein geduldeter Gemengteil im Spiritus aetheris nitrosi.

KOPP und LIEBIG haben einen aldehydfreien Spiritus aetheris nitrosi darzustellen gelehrt, ersterer, indem er dem zu destillierenden Gemische von Salpetersäure und Weingeist Kupferspäne zusetzt ($^1/_6$ von der Menge der Säure), welche die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduzieren, letzterer, indem er die durch die Behandlung von Stärkemehl mit Salpetersäure erzielte salpetrige Säure in verdünnten Weingeist einleitet. Offizinellen Eingang haben diese aldehydfreien Präparate nicht gefunden.

Wenn man in die Vorschrift der Pharmakopöe statt Alkohol von 0,832 (90% Tr.) einen solchen von 0,812 (96% Tr.) einsetzt, so kann man nahezu alles überdestillieren und hat weniger mit freier Säure im Destillat zu kämpfen. Dabei genügt die Salpetersäure nicht, um noch zum Teil frei übrig zu bleiben, im Gegenteil sie reicht nicht hin, um alle beim Prozesse der Reduktion entstandenen Produkte vollständig zu oxydieren.

Die Darstellung geschieht am besten im Sandbade aus der Retorte unter Anwendung einer mittels umgeschlagener Blase aufs vollkommenste angefügten tubulierten Vorlage. Aus dem Tubulus der Vorlage führt eine zweimal rechtwinkelig gebogene und fast bis auf den Boden der Vorlage reichende Glasröhre mit dem zweiten Schenkel in ein engmündiges Aufnahmegefäſs, welches jeden Augenblick die Abnahme des Produktes gestattet, also eine fraktionierte Destillation ohne jede Störung zuläſst. Die Glasröhre wirkt zugleich als Sicherheitsröhre, so daſs bei einiger Aufmerksamkeit jede Gefahr ausgeschlossen ist. Vorlage und Aufnahmegefäſs werden durch kaltes Wasser oder Schnee gut gekühlt. Will man das Produkt zur Prüfung abnehmen, so unterläſst man so lange die Abkühlung der Vorlage, bis der Druck im Apparate das in der Vorlage gesammelte Destillat in das Aufnahmegefäſs hinübergetrieben hat. Auf diese Weise beobachtet man, daſs die anfänglichen Produkte arm sind an Äthylnitrit, aber reicher daran werden, je höher der Siedepunkt des Gemisches in der Retorte steigt.

Wenn man einen Weingeist von 96 p. z. Tr. anwendet und bis auf einen sehr geringen Rückstand abdestilliert, so beobachtet man an den fraktionierten Portionen folgendes: das erste $^1/_{10}$ riecht schwach nach Äthylnitrit, läſst blaues Lackmuspapier ungeändert und zeigt ein spez. Gewicht von 0,825. Dieses spez. Gewicht hält unverändert an bei den alsdann folgenden $^4/_{10}$, welche bereits stark nach salpetrigsaurem Äther riechen und noch vollständig neutral sind. Dann folgt

$^1/_{10}$ abermals von 0,825, welches das blaue Lackmuspapier äufserst schwach rötet und reichlich Äthylnitrit enthält. Hierauf folgen $^2/_{10}$, welche Lackmus entschieden röten, zuerst noch 0,825 zeigen, aber allmählich auf 0,860 ansteigen. Der Geruch dieser $^2/_{10}$ ist ebenso intensiv, wie jener des vorangegangenen $^1/_{10}$. Hierauf folgt $^1/_{10}$ von 0,865 spez. Gewicht, stark sauer und kräftig nach Äthylnitrit riechend. Das letzte $^1/_{10}$ liefs sich nicht mehr aus der Vorlage weiter treiben, zeigte ein spez. Gewicht von 0,975, reagierte stark sauer; der Gehalt von Äthylnitrit war sehr zurückgetreten.

Die erste Destillation im Sandbade treibt man so weit, dafs in der Retorte nur etwa 2 p. z. des ganzen Einsatzes zurückbleiben.

Dieser Rückstand ist weingelb, stark sauer und hat ein spez. Gewicht von 1,10. Er enthält keine Salpetersäure mehr, dagegen eine grofse Menge Oxalsäure, so zwar, dafs es sich lohnt, ihn mit Ätzammoniak zu übersättigen und oxalsaures Ammoniak daraus darzustellen.

Wird dieser Rückstand in Salpetersäure von 1,35 spez. Gewicht, wozu gewöhnliches Scheidewasser dienen kann, gegossen, so erfolgt eine heftige Einwirkung und Erhitzung unter stürmischer Entwickelung von Untersalpetersäure. Man mufs diese Einwirkung in einem geräumigen Glasgefäfse und entweder im Freien oder im gut ziehenden geschlossenen Raume vornehmen. Nach Beendigung der stürmischen Reaktion erscheint die Salpetersäure grasgrün gefärbt, und nach mehrwöchentlicher Beiseitestellung gewahrt man auf dem Boden der Flasche ansehnliche, farblose klinorhombische Tafeln von Oxalsäure, welche durch Abwaschen und Umkristallisieren rein dargestellt werden kann.

Das von den Oxalsäuretafeln abgegossene Scheidewasser wird bei anhaltendem Erwärmen wieder farblos.

Das rektifizierte Präparat reagiert vollständig neutral. Es beginnt mit 0,835 überzugehen, setzt über 0,840 und 0,845 nach 0,850 fort, wobei es verharrt, und die Rektifikation dann plötzlich aufhört. (*Arch. d. Pharm.* 1886. **224.** 1065.)

Abscheidung des Strychnins und Morphins aus Fettsubstanzen, von Focke. Man erschöpft die fragliche Substanz mit einer alkoholischen Lösung von Weinsäure, filtriert nach dem Abkühlen, verdampft im Wasserbade, nimmt den Rückstand mit seinem zehnfachen Gewichte Wasser auf und vermischt die Lösung mit überschüssigem Barytwasser. Nach einigen Stunden setzt man einen geringen Überschufs von Schwefelsäure hinzu, läfst einige Zeit ruhig stehen, filtriert und fällt die Säure mit Chlorbarium. Dann filtriert man von neuem, verdampft im Wasserbade bis zur vollständigen Vertreibung der Salzsäure, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und verdampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand hiervon, welcher schwach sauer ist, wird in Wasser gelöst und mit Äther erschöpft, welcher die noch vorhandenen Fettsubstanzen löst. Die wässerige Lösung wird dann alkalisch gemacht, von neuem mit Äther geschüttelt, und der Rückstand, der nach dem Verjagen des letzteren übrig bleibt, mit salzsaurem Wasser behandelt, welches nur die Alkaloide löst. (*Journ. Pharm. Chim.* [5.] **14.** 360—61. *Chem. Centr.-Bl.* 1886. 951.)

Kleine Mitteilungen.

Zur Züchtung reiner Hefen nach HANSEN. Nachdem verschiedene Brauereien eine Carlsberger Hefe verwendet haben, ferner die wissenschaftliche Station in München auch mit Münchener Hefen reine Hefe in Brauereien eingeführt hat, fafst Prof. Dr. LINTNER die gewonnenen Thatsachen in der *Zeitschr. f. d. ges. Brauw.* wie folgt zusammen:

1. Durch Verunreinigung mit sog. „wilden" Hefen kann eine normale Brauhefe untauglich zur Erzeugung eines wohlschmeckenden und haltbaren Bieres werden.

2. Eine solche Verunreinigung kann durch die zur Sommers- und Herbstzeit im Luftstaube enthaltenen wilden Hefen (Sacch. past., apic. etc.) eintreten oder auch durch Einschleppung mittels andrer Hefen und Gelägerbestandteile.

3. Aus einer verunreinigten Hefe läfst sich der reine Untergärungspilz unter Anwendung der Prüfungs- und Reinzüchtungsmethoden HANSENS isolieren.

4. Die reingezüchtete Hefe zeigt in hervorragendem Grade wieder die Eigenschaften der ursprünglichen Hefe vor der Verunreinigung, sowohl in bezug auf Vergärungsgrad als auch Geschmack und Haltbarkeit der betreffenden Biere.

5. Es existieren verschiedene Rassen des normalen Untergärungs-Bierhefenpilzes (Sacch. cerevisiae) mit spezifischen Eigenschaften, welch letztere als Rasseneigentümlichkeit sich konstant halten. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1886. 1602).

Zur Geschichte der Herstellung von festem Ätznatron. Im Anschlusse an die Angaben von P. HART macht Hr. NICHOLAS LENNIG in Philadelphia Mitteilungen, nach welchen es wahrscheinlich erscheint, dafs nicht in England, sondern in Amerika zuert festes Ätznatron im grofsen hergestellt und auf den Markt gebracht worden ist. CHARLES LENNIG, Mitglied der Firma CH. LENNIG and Company von den Takong Chemical Works in Bridesburg, Pa., soll schon im Jahre 1851 festes Ätznatron hergestellt haben. Der erste Verkauf fand am 17. August 1852 an einen bedeutenden Seifenfabrikanten statt, und von da an wurde festes Ätznatron regelmäfsig auf den amerikanischen Markt gebracht.

Nach den erhaltenen Mitteilungen benutzte CH. LENNIG schon in den Jahren 1851/52 Rohsodalauge, welche man durch Glühen von Sulfat, Kalkstein und Kohle im gewöhnlichen Soda-Handofen und Auflösen der erhaltenen Schmelze in Wasser erzeugte, zur Herstellung von festem Ätznatron. Durch Behandlung mit Kalk führte man die Rohsodalauge in Ätznatron über und dampfte diese unter Ausfischen der sich ausscheidenden Sulfate ein. Zuletzt wurde das Ätznatron in einer eisernen Pfanne geschmolzen und zur Oxydation von Sulfiden und organischen Beimengungen mit Salpeter behandelt. Dann liefs man das geschmolzene Ätznatron in eiserne Formen abfliefsen und verpackte es nach völligem Erstarren in hölzerne Kisten oder Fässer, welche etwa 100 k fafsten. Das so gewonnene feste Ätznatron zeigte einen Gehalt von 60 bis 63 p. z. Na_2O.

Die englischen Fabrikanten sollen erst durch das Erscheinen von festem Ätznatron auf dem Markte auf die Herstellung dieser jetzt so wichtigen Handelsware aufmerksam gemacht worden sein. Nach Hrn. N. LENNIGS Ansicht ist daher CHARLES LENNIG als der eigentliche Begründer der jetzigen Ätznatron-Industrie anzusehen. (*Dingl. polgt. Journ.* 1886. **262.** 428.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von J. F. **Richter** in Hamburg

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 8. VII. Jahrgang. 26. Februar 1887.

Vereinsnachrichten.

Zur Aufnahme in den Verein analytischer Chemiker hat sich gemeldet:
Herr Dr. VOGEL, Assistent der amtlichen Versuchsstation in Bonn.

Original-Abhandlungen.

Die Zwischendecken unserer Wohnungen.

Im Anschlufs an die Dr. EMMERICHschen Versuche über besagten Gegenstand (s. dieses *Repertorium.* **3.** 145 und 257) kritisiert Herr NUSSBAUM im *Archiv für Hygiene.* **5.** 265—305 die zu diesem Zweck dienenden Materialien und reproduziert unter anderem (auf Seite 268 und 279) die Dr. HARTIGsche Behauptung, dafs Koks „wegen des Gehalts an kohlensaurem Kali und der grofsen Wasserkapazität“ durchaus beim Baue zu vermeiden seien. Dafs die Koks kein kohlensaures Kali enthalten und dafs dieselben ein sehr trockenes Material sind, ist wohl jedem Chemiker nicht unbekannt, und dazu habe ich diesen Gegenstand in diesem *Repertorium.* **5.** 194 bereits eingehend besprochen. Wenn ein Botaniker in einen solchen Irrtum verfällt, so ist es ihm als einem Laien in der Chemie zu verzeihen; Arbeiten aus einem chemischen Laboratorium — nämlich aus dem Hygienischen Institut in München — stammend, sollten aber einen solchen Fundamentalirrtum nicht kritiklos weiter verbreiten helfen.

Herr NUSSBAUM empfiehlt als Füllmaterial der Zwischendecken den von ihm hergestellten „Kalktorf“, welchen er aus 4—6 Volumina Torfmull und einem Volumen gelöschten Kalk unter Zusatz von Wasser und nachherigem Trocknen erhält, und dessen Preis er zu 8—10 M. per cbm angibt. Durch diese Behandlung mit Kalk soll der Stickstoffgehalt auf 0,36 p. z. gesunken sein (?), während der Torf 0,9 p. z. N enthielt, und dieser Kalktorf soll antiseptische Wirkung besitzen.

Wenn — nach SOYKA — Torfmoos durch seine saure Reaktion und durch lösliche Humussäuren antiseptisch wirkt, so kann die antiseptische Wirkung des NUSSBAUMschen Kalktorfs kaum eine lang dauernde sein, indem die saure Reaktion durch den Kalk aufgehoben wird. Beachtenswert für die Haltbarkeit dieses Kalktorfs dürfte auch sein, dafs nach KNOP, *Zeitschr. für Anal. Chemie.* 1887. S. 2, Moorerde beim Schütteln mit Kalilauge wie eine eudiometrische Flüssigkeit Sauerstoff aus der Luft absorbiert, so dafs wohl auch Torfmull, mit feuchtem Ätzkalk versetzt, einer allmählichen Zersetzung durch Oxydation unterliegen und deshalb kaum sicher den Einwirkungen der Jahrhunderte widerstehen wird. Bei dieser Gelegenheit fällt mir die beachtenswerte Idee eines erfahrenen Architekten ein, welcher den Bauschutt als altbewährtes Füllmaterial der Zwischenböden beizubehalten wünscht, jedoch vorschlägt, denselben vor der Verwendung zu erhitzen. Da durch Erwärmen auf 150° alle organisierten Keime des Bauschuttes sicher und rasch zerstört werden, so ist dieser Vorschlag leicht ausführbar, und wird dieses Material wohl noch weit billiger zu stehen kommen, als der erwähnte Kalktorf, wobei es auch den hygieinischen Anforderungen völlig entspricht.

München. A. WAGNER.

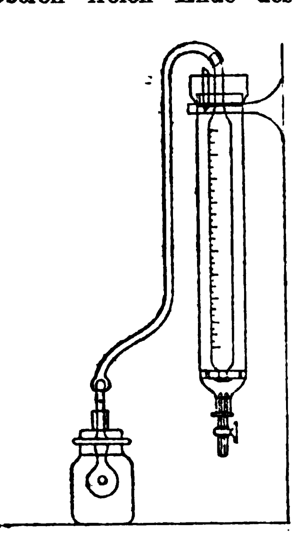
Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Eine Modifikation des Ottoschen Acetometers, von W. FRESENIUS. Das neue Acetometer besteht aus einer am unteren Ende geschlossenen, 12 mm weiten, etwa 17—18 cm langen, cylindrischen Glasröhre, welche an dem Punkte, bis zu welchem sie 5 ccm fafst, eine Marke trägt und die von da an aufwärts in ccm bis zu 12 eingeteilt ist; je ein ccm ist wieder in fünftel eingeteilt, so dafs man $^2/_{10}$ ccm ablesen, resp. $^1/_{10}$ schätzen kann.

Beim Gebrauch füllt man am besten mit einer 5 ccm-Pipette (um ein Benetzen des oberen Teiles des Acetometers zu vermeiden) den zu prüfenden Essig bis zur unteren Marke ein, setzt einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und fügt nun die titrierte Natronlauge unter stetem Umschütteln, so dafs sich die ganze Flüssigkeit mischt, allmählich zu, bis eben der Farbenumschlag aus farblos in rot eintritt. Nun liest man die Anzahl der verbrauchten ccm ab. Die Rechnung wird bei Anwendung von Normallauge in bekannter Weise ausgeführt, bei Anwendung der oben erwähnten „Natronlauge zur Essigprüfung" geben die verbrauchten ccm direkt g wasserfreier Essigsäure (Anhydrid) in 100 ccm Essig (also für praktische Zwecke den Prozentgehalt) an. Will man nicht den Gehalt an Essigsäureanhydrid, sondern an Essigsäurehydrat wissen, so sind die verbrauchten ccm mit 1,176 zu multiplizieren. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 1887. 60.)

Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure (Karbonaten) und allen ähnlichen Gasen, von R. BAUER. Im Jahrgang 1884. 330 des *Rep.* ist ein für obige Zwecke bestimmter Apparat angegeben, welcher sich seitdem nicht nur in vielen chemischen Laboratorien, sondern auch im Fabrikgebrauch selbst (also auch in der Hand des Nichtchemikers) durch die grofse Einfachheit seiner Konstruktion und die Zuverlässigkeit der damit erhaltenen Resultate sehr schnell beliebt gemacht hat. Neuestens ist derselbe nun dadurch noch wesentlich vom Verf. verbessert und stabiler gemacht worden, dafs die etwas zerbrechliche Trichterröhre und der ebenfalls zu Reparaturen Anlafs gebende Dreiweghahn jetzt ganz in Wegfall gekommen sind. Der Ersatz der Trichterröhre ist ohne weiteres aus der beigegebenen Skizze zu verstehen, derjenige des Dreiweghahns dadurch erreicht, dafs an dem oberen freien Ende des Kugelentwickelungsrohres ein kleines Loch angebracht ist, über welches sich ein Kautschukrohrabschnitt leicht hin- und herschieben, d. h. der Apparat sich beliebig schliefsen und öffnen läfst. Die Funktion des Dreiweghahns ist in einer Weise hergestellt, wie sie wohl einfacher, sicherer und gefahrloser nicht weiter möglich sein wird, und auch keiner näheren Beschreibung bedarf. Der Kautschukabschnitt wird zweckmäfsig von Zeit zu Zeit mit einem Tropfen fettem, nicht trocknendem Öl auf der inneren Seite versehen. Was den sonstigen Gebrauch des Apparates betrifft, so verweist Verf. auf die frühere Beschreibung und fügt noch bei, dafs genaue Wägung des Untersuchungsmaterials durchaus notwendig und es ebenso unerläfslich ist, gerade nur so viel Zersetzungssäure (konz. HCl und H_2O zu gleichen Teilen) zu nehmen, als eben zur Austreibung des Gases erfordert wird. Verf. gibt dem Apparat die (zunächst auf Kalkkarbonat) bezügliche Tabelle bei, aus der, wenn man das Untersuchungsmaterial im vorgeschriebenen Gewichte zersetzt, direkt die erhaltenen Prozente an reinem Karbonat ersichtlich sind. Will man das Untersuchungsmaterial (innerhalb der dem Apparat passenden Grenzen) beliebig abwägen, so sind in den gleichen Zahlen, durch Kommata charakterisiert, die je einem ccm CO_2-Gas entsprechenden Mengen Karbonat ausgedrückt.



Begreiflicherweise läfst sich der Apparat zu allen Gasbestimmungen analoger Natur, wie auch zur Acidimetrie verwenden, indem man im letzteren Falle eben die Untersuchungssubstanz in das Entwickelungsgefäfs, die Soda etc. aber in das Kugelrohr gibt. — Verdünnungen sind wegen der sonst fühlbar werdenden Absorption möglichst zu umgehen oder vorher wegzuschaffen. (*Journ. f. prakt. Chemie.* 1887. **35.** 86.)

Über die Bestimmung der Phosphorsäure in den Thomasschlacken, von C. BRUNNEMANN. Es werden 10 g Schlacke in einem Becherglase von 4—500 ccm Inhalt mit 30—50 ccm Wasser digeriert, hierauf 80—100 ccm konzentrierte Salzsäure, 50 ccm Salpetersäure und schließlich 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugesetzt, das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt und über einem Bunsenbrenner mit Flammenverteiler (Sternbrenner) eine halbe bis dreiviertel Stunden gekocht. Durch zeitweises Drehen des Becherglases wird ein Ansetzen von Gips am Boden des Glases verhindert. Alsdann wird diese heiße Flüssigkeit in einen Literkolben, der etwa 400 ccm heißes Wasser enthält, gegossen und das Becherglas mit heißem Wasser ausgespült. Sollte noch am Glase Gips haften, so ist derselbe leicht mit einem Glasstabe, über dessen unteres Ende ein Stückchen Kautschukschlauch gestreift ist, zu entfernen. Wird dann noch mit Wasser verdünnt, bis die Gesamtflüssigkeit etwa 900 ccm beträgt, und der Kolben ein wenig geschüttelt, so löst sich sofort oder nach kurzer Zeit sämtlicher Gips auf; es bleibt nur etwas gallertartige Kieselsäure, Kohle und Sand ungelöst. Nach dem Erkalten wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und dann das Unlösliche absetzen gelassen. Man erhält dann eine klare Lösung, von der 50 ccm in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft werden. Ist die überschüssige Salzsäure und Salpetersäure abgeraucht, so wird die freie Schwefelsäure mit einem feinen Strahle verdünnten Ammoniaks (1 : 5), das man am Rande herabfließen läßt, abgestumpft; letzteres ist an einer braunen Färbung des Rückstandes ersichtlich. Nachdem zur Trockne eingedampft ist, was etwa 10 Minuten dauert, wird die Porzellanschale in einem Luftbade bei 110° C. eine halbe Stunde lang erhitzt, um die gelöste Kieselsäure in die unlösliche Form überzuführen. Hierauf gießt man auf den Rückstand 10 ccm konzentrierte Salpetersäure, rührt mit einem Glasstabe tüchtig um und setzt noch 40—50 ccm kochendes Wasser hinzu. Hierdurch wird auch sämtlicher Gips gelöst, so daß nur etwas flockige Kieselsäure in der Lösung herumschwimmt. Alsdann wird filtriert und einigemale mit heißem Wasser die Schale und das Filter nachgewaschen.

Die Fällung der Phosphorsäure wird nach der gebräuchlichen Molybdänmethode ausgeführt. Hervorzuheben ist noch, daß das Auswaschen des gelben Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammon so lange fortzusetzen ist, bis ein Tropfen des Filtrates mit gelbem Blutlaugensalze weder Eisen-, noch Molybdänreaktion zeigt. Ebenfalls ist der Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia auf Abwesenheit von Chlor mit Silbernitrat und Salpetersäure zu prüfen.

Vermittelst dieser Methode wird sowohl die Phosphorsäure, als auch der Phosphor des Eisenphosphorets, das ebenfalls in der Thomasschlacke vorhanden ist, bestimmt. Man ist berechtigt, auch den letzteren zu berücksichtigen, da das Eisenphosphoret nach Untersuchungen von E. JENSCH im Boden sich bald zersetzt und die entstehende Phosphorsäure von den Pflanzen aufgenommen wird. (Sep.-Abdr. aus *Chem.-Ztg.* 1887.)

Zur Prüfung des Aluminiumsulfats auf Gehalt an freier Schwefelsäure und auf Aluminiumhydroxydgehalt, von K. J. Bayer. Die Prüfung auf freie Säure geschieht am einfachsten und sichersten mittels Tropäolin 00, bei dessen Anwendung ein einigermaſsen geübtes Auge, zugleich durch Titration mit Normalnatronlauge, dessen Menge dasselbe quantitativ bestimmen kann. Nur ist in diesem Falle ratsam, die Lösung nicht stärker als 1:10 zu nehmen. Enthält das Aluminiumsulfat auch Hydroxyd, zu basischem Salze gelöst, denn nur dieses könnte hier in Betracht kommen, so läſst sich dasselbe ebenfalls quantitativ bestimmen durch Titration mittels Normalschwefelsäure und Tropäolin als Indikator.

Der beim Auflösen von Aluminiumsulfat in 2 Teilen Wasser bleibende Niederschlag, der sich als weiſsliche Trübung zu erkennen gibt, und trotz saurer Reaktion der Lösung vorhanden sein kann, ist entweder Kieselsäurehydrat oder aber die in schwachen Säuren unlösliche basische Verbindung von der Formel $3Al_2O_3 . 2SO_3 . 9H_2O$. (*Chem.-Ztg.* 1887. 53.)

Über die Zersetzung des Chlornatriums durch Phosphorsäure, von L. Blum. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Chlornatrium mit Phosphorsäurelösung in der Kälte, so findet keine Einwirkung statt. Erhitzt man jedoch zum Sieden, dann beginnt gleich mit zunehmender Konzentration der Lösung die chemische Einwirkung der Phosphorsäure auf das Chlornatrium, indem sich phosphorsaures Natron unter Freiwerden von Chlorwasserstoffsäure bildet.

Diese Reaktion läſst sich in der Technik zur Darstellung von meta- und pyrophosphorsaurem Natron und vielleicht auch zur Sodafabrikation verwenden, wenn man auf die Gewinnung der letzteren als Nebenprodukt bei der Düngerfabrikation Bedacht nimmt. (Sep.-Abdr. aus *Public. de l'Inst. royal grand-ducal de Luxembourg.*)

Über die Anwendung der Oxalsäure zur Trennung verschiedener Metalle von andern bei qualitativen und quantitativen Analysen, von C. Luckow. (*Zeitschr. f. anal. Ch.* 1887. 9.)

2. Nahrungs- und Genuſsmittel.

Analysen einiger kaukasischen Weine, von Basile Tairoff. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daſs die bei der Analyse der kaukasischen Weine gefundenen Werte fast vollständig in die Grenzen fallen, welche man bei reinen Naturweinen andrer Länder feststellen konnte. Nur der Gehalt an Schwefelsäure ist bei allen Weinen ohne Ausnahme, und der Gehalt an Magnesia bei einem Wein geringer als das bis jetzt beobachtete Minimum.

Das Verhältnis zwischen Alkohol und Glycerin beträgt 100 : 7,66 im Mittel und weicht nicht von demjenigen ab, welches auch sonst bei notorisch reinen Weinen gefunden wird. (*Zeitschr. f. analyt. Ch.* 1887. 55.)

Künstliche Frauenmilch und die Ernährung der Säuglinge mit dieser, von Fr. Raspe. Die Zusammensetzung der Frauenmilch ist bei verschiedenen Frauen je nach Rasse, Ernährung und Alter der Laktationsperiode verschieden, daher kommen die verschiedenartigsten Angaben. Für die zweite bis dritte Woche post part. fand R. als annähernd richtig:

Kaseïn (Albumin etc.)	1,0	rund 1,0 p. z.
Fett	2,0—4,0	rund 3,0 p. z.
Milchzucker	7,5—8,3	rund 8,0 p. z.
Asche	0,2	rund 0,2 p. z.

Als Ergebnisse seiner Untersuchung bestätigt er wesentlich Brunners Untersuchungen vom Jahre 1873; ferner stellt er folgende Sätze auf:

1. Den Zahlen für den Gehalt an Fett ist kein besonderer Wert beizulegen, da sie von zufälligen Umständen abhängig sind.

2. Die Menge des Kaseïns ist in den ersten Tagen nach der Entbindung am gröfsten (am 5. Tage 1,5 p. z.) und nimmt fast ganz konstant ab bis zur 22. Woche (0,62 p. z.). Ähnliches haben die Untersuchungen von Mendes de Leon ergeben. Nach den früheren Angaben sollte gerade das Gegenteil stattfinden. Ob nach der 22. Woche der Gehalt wieder zunimmt ist fraglich.

3. Der Gehalt an Milchzucker schwankt nach der ersten Woche nur sehr wenig und beträgt im Durchschnitte für die ganze Zeit 8,3 p. z.

4. Der Aschengehalt bleibt nach der ersten Woche fast ganz konstant 0,2 p. z. Erhebliche Verminderung desselben zieht vielleicht (?) Durchfall der Säuglinge nach sich.

Für die künstliche Ernährung ist dies Ergebnis höchst bedeutsam, wenn man bedenkt, dafs R. folgende Zusammensetzung fand:

	für Durchschnitts-Kuhmilch.	für vorzügl. Moskauermilch.
Eiweifsstoffe	3,30	3,64 p. z.
Fett	3,20	5,79 p. z.
Milchzucker	4,50	5,84 p. z.
Asche	0,60	0,67 p. z.

Der Gehalt der Kuhmilch an Kaseïn und Asche ist also etwa dreimal so grofs, wie der der Frauenmilch, dagegen ist der Gehalt an Milchzucker nur etwa halb so grofs, der Fettgehalt ist annähernd

gleich. Unter allen Umständen ist es falsch, den naturnotwendigen Milchzucker einfach durch Rohrzucker zu ersetzen. Die bisher geübte Zusatzart von Milchzucker war aber viel zu gering.

Auf Grundlage der durchschnittlichen Zusammensetzung der Kuhmilch und der von R. gefundenen Mittelwerte der Menschenmilch gibt die nachfolgende Tabelle an, welche Mengen von Kuhmilch, Wasser, und Milchzucker zu nehmen sind, um je 100 g Frauenmilchsurrogat herzustellen, und welche prozentische Zusammensetzung diese Mischungen haben. Die erste Woche beginnt dabei erst mit dem fünften Tage post part.; die Kolostrumzusammensetzung der ersten Tage ist also unberücksichtigt geblieben.

100 g künstliche Frauenmilch lassen sich herstellen:

Woche	Gramm			Proz. Zusammensetzung			
	Kuhmilch	Milchzucker	Wasser	Kasein	Fett	Milchzucker	Asche
1	44,84	5,62	49,54	1,48	1,43	7,94	0,27
2—5	34,94	6,84	58,92	1,13	1,10	8,38	0,20
6—9	29,70	6,93	63,37	0,98	0,95	8,26	0,18
10—12	22,17	7,34	70,49	0,73	0,71	8,34	0,133
15	20,30	7,49	72,21	0,67	0,65	8,40	0,122
20—21	19,09	7,39	73,52	0,63	0,61	8,25	0,115
22	18,80	7,41	73,79	0,62	0,60	8,26	0,113

Für den praktischen Gebrauch ergibt das in abgerundeten Zahlen:

Woche	Kuhmilch	Milchzucker	Wasser	Kasein	Fett	Milchzucker	Asche
1	45	5,6	50	—	—	—	—
2—5	35	7,0	60	1,15	1,12	8,54	0,20
6—9	30	7,0	60	—	—	—	—
10—12	25	7,5	70	—	—	—	—
15—22	20	7,5	75	—	—	—	—

100 g sind jedoch nur für kurze Zeit entsprechend, und um schwierige Umrechnungen zu ersparen, gibt er noch folgende Tabelle, in welcher die Mengen durchweg erheblich größer (10—15) genommen sind, weil sich die Quanten der einzelnen Mahlzeiten nicht genau angeben lassen. Eine aufmerksame Mutter wird bald wissen, wie viel ihr Kind jedesmal trinkt, und kann die nötigen Reduktionen dann leicht vornehmen.

Zur Herstellung einer Mahlzeit für einen Säugling sind nötig:

Mit	Gramm				Mahlzeiten tägl.	Proz. Zusammensetzung			
	Kuhmilch	Milchzucker	Wasser	Gew. einer Mahlz. rund		Kaseïn	Fett	Milchzucker	Asche
Tag 1.....	8,5	0,6	5,9	15,0	10	1,90	1,84	6,60	0,35
2.....	13,8	1,1	10,0	25,0	10	1,80	1,74	6,90	0,33
3.....	25,7	2,5	22,0	50,0	10	1,70	1,65	7,20	0,31
4.....	31,5	3,4	30,0	65,0	10	1,60	1,55	7,40	0,29
5.....	36,5	4,4	39,0	80,0	10	1,50	1,45	7,60	0,27
Woche									
2— 5.....	33	6,8	60	100	9	1,09	1,06	8,30	0,20
6— 9.....	40	9,0	80	129	7	1,02	1,00	8,37	0,19
10—13.....	50	9,4	80	139	6	1,19	1,14	8,38	0,22
14—17.....	60	9,8	80	150	6	1,32	1,28	8,33	0,24
18—21.....	70	10,1	80	160	6	1,44	1,40	8,28	0,26
22—25.....	80	10,5	80	170	6	1,55	1,51	8,30	0,28
26—29.....	100	9,6	60	170	6	1,94	1,89	8,30	0,35
30—33.....	130	8,2	30	168	6	2,58	2,48	8,33	0,46
34—36.....	160	6,5	—	167	6	3,16	3,07	8,20	0,60

Diese Methode der Kinderernährung ist nicht nur die natürlichste, sondern auch bequemste und am leichtesten ausführbare und trotz des hohen Preises des Milchzuckers die billigste.

Zum Schlufs seiner Arbeit gibt Raspe über die Art und Weise der Herstellung noch folgende Ratschläge: Peinliche Reinlichkeit und Sorgfalt bei der Herstellung. Einfache Saugapparate: cylindrische, mit Teilung versehene Flasche und gewöhnliche konische Saughütchen. Die Abwägung von Milchzucker läfst sich nicht gut umgehen; für Milch und Wasser kann sie dagegen durch Abmessung ersetzt werden. Dazu eignen sich Glascylinder von ca. 100 ccm Inhalt mit ccm-Teilung sehr gut (1 ccm = 1 g). Die Temperatur der Nahrung mufs auf die der Blutwärme, 37° C., gebracht werden. Reste aus der Flasche sind zu beseitigen; nie darf die Milch direkt aus der Flasche von andern gekostet werden. (*Ind.-Bl.* 1887. 19.)

6. Physiologie.

Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung der Milchsäure in physiologischen und pathologischen Fällen, von R. Palm. Verf. weist auf die von ihm früher[1] gemachten Vorschläge zur Bestimmung der Milchsäure hin und empfiehlt folgende Methode:

Das zerkleinerte Untersuchungsobjekt wird, im Falle man nur freie Milchsäure nachweisen will, erschöpfend mit Äther ausgezogen,

[1] *Rep. anal. Chem.* 1883. 136.

da letzterer nur Milchsäure, Fett und möglicherweise auch Farbstoffe löst. Der ätherische Auszug wird auf dem Wasserbade bis zum Öle verdunstet, der Verdampfungsrückstand in Wasser gelöst, wobei Fett zurückbleibt, und die filtrierte wässerige Lösung wird jetzt mit Bleiessig vermischt. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so wird filtriert. Das Filtrat wird, wenn darin nicht vorher überschüssig zugesetzter Bleiessig zugegen ist, erst mit diesem und darauf mit alkoholischem Ammon so lange versetzt, als noch eine Fällung wahrnehmbar ist, wodurch bei Anwesenheit der Milchsäure ganz konstant das Bleilaktat nach der Formel $3PbO,2(C_3H_6O_3)$ herausfällt.

Ist an Basen gebundene Milchsäure zu bestimmen, so hat man das Untersuchungsobjekt vorher mit Schwefelsäure anzusäuern und darauf mit Äther weiter zu behandeln. Hierbei wird überschüssig zugefügte Schwefelsäure durch den ersteren Zusatz von Bleiessig als Bleisulfat entfernt, vor der Fällung der Milchsäure mit alkoholischem Ammon. Durch Glühen des Bleilaktats erfährt man aus dem Verluste, der dabei stattfindet, die Menge der Milchsäure. Es werden zwar viele organische Stoffe, Säuren u. s. w. durch Bleiessig und alkoholisches Ammon gefällt, dieselben sind jedoch schon dadurch entfernt, daſs die Flüssigkeit vorher mit Bleiessig allein behandelt wurde. Zuckerarten, Gummi, Schleim u. s. w., werden ebenfalls durch Bleiessig und alkoholisches Ammon gefällt, aber auch diese Stoffe können nicht zugegen sein, da sie in Äther unlöslich sind, und das Untersuchungsobjekt nach angegebener Methode mit Äther extrahiert werden muſs.

Um sich nun zu überzeugen, daſs in dem angeführten Bleiniederschlage wirklich Milchsäure vorhanden ist, hat man denselben mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen und das Gemisch von Bleisulfid und Milchsäure mit Äther zu behandeln, wobei nach dem Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit die Milchsäure rein resultiert. Ganz geringe Spuren von Milchsäure lassen sich mit mehr Sicherheit in noch andrer Weise entdecken. Die chemischen Operationen werden mit dem Untersuchungsobjekte vorgenommen, wie vorher angegeben, aber anstatt mit Bleiessig und alkoholischem Ammon wird die filtrierte Flüssigkeit mit einer hinreichenden Menge frisch gefälltem Bleihydroxyd geschüttelt, wodurch die Milchsäure gebunden wird. Hierbei wird begreiflicher Weise kein Laktat von konstanter Zusammensetzung erhalten, aber die Empfindlichkeit und Sicherheit des Nachweises der Milchsäure ist gröſser als bei der ersten Methode. Enthielt die Flüssigkeit Milchsäure, so lösen sich die zuerst zugefügten kleinen Mengen des Bleihydroxyds in derselben auf, und nun fügt man nach und nach, unter fortwährendem Umschütteln, weitere kleinere Portionen des Hydroxyds hinzu, bis sich ein unlösliches Sediment absetzt. Dieses enthält dann die Milchsäure. Durch Zersetzen desselben mittels Schwefelwasserstoff, Behandeln mit Äther und Verdunsten des Äthers erhält man als Rückstand die Milchsäure. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 34.)

Über die chemischen Reaktionen der Albuminstoffe, sowie

über den chemischen Nachweis geringster Mengen derselben in physiologischen und pathologischen Fällen, von R. PALM. Als Reagenzien auf Albuminstoffe von ausgezeichneter Empfindlichkeit, insofern organische Basen durch dieselben nicht gefällt werden, sind folgende zu empfehlen:

1. Das Ferriacetat, welches vorher durch Erhitzen mit überschüssigem, frisch gefälltem Ferrioxydhydrat basisch gemacht ist, in alkoholischer Lösung. Gelindes Erwärmen mit der Albuminlösung bewirkt eine absolut vollständige Fällung auch der geringsten Mengen von Eiweifsstoffen.

2. Eine Lösung von basischem Cupriacetat (Grünspan) in Alkohol; der hierdurch bewirkte Niederschlag wird in Essig- oder Milchsäure gelöst, die Lösung mit etwas Natronlauge versetzt und zum Sieden erhitzt, wodurch bei Gegenwart von Albuminstoff im Kupferniederschlage sogleich Reduktion des Kupfersalzes stattfindet.

3. Eine Lösung von Bleiessig oder Bleichlorid in Alkokol. Die Reaktion hat vor den beiden ersteren den Vorzug, dafs bei derselben farblose Niederschläge entstehen, insofern letztere weiter dazu geeignet sind, um durch die Farbenreaktion mittels Eisessig und Schwefelsäure nach ADAMKIEWICZ die Anwesenheit der Albuminstoffe im Bleiniederschlage zu bestätigen. Durch alle diese drei Reagenzien werden auch aus Peptonen Albuminstoffe gefällt und die Fällung ist im Überschusse des Fällungsmittels ganz unlöslich.

4. Frisch gefälltes Bleihydroxyd löst sich bekanntlich, besonders beim Erhitzen, in gewisser Menge in reinem Wasser auf. Durch eine solche Lösung werden die geringsten Spuren Albuminstoffe in Lösungen angezeigt, namentlich wenn man zum Gemische noch etwas Alkohol hinzufügt.

Dieses Reagens ist als das empfindlichste auf Albuminstoffe zu bezeichnen.

Es läfst sich durch dasselbe 1 Teil Albuminstoff noch in 500000 Teilen wässeriger Lösung mit Sicherheit nachweisen und die Anwesenheit des in dieser Verdünnung gefällten Albumins durch die Farbenreaktion nach ADAMKIEWICZ in dem Bleiniederschlage bestätigen. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 1887. 37.)

Über den Nachweis von Albumin im Harne, von L. BLUM. Die Reaktion beruht auf dem Prinzip, dafs Albumin durch Metaphosphorsäure als ein weifses Koagulum aus seinen Lösungen gefällt wird. Diese Reaktion ist mithin sehr geeignet Eiweifskörper im Harne nachzuweisen. Doch büfst sie ihren praktischen Wert bedeutend ein durch die leichte Zersetzbarkeit der Metaphosphorsäure. Man ist genötigt, sich jedesmal eine frische Lösung von Metaphosphorsäure herzustellen, da die freie Säure in ihren Lösungen sehr leicht in Pyro- und in Orthophosphorsäure übergeht, welche nicht mehr auf Albumin reagieren.

Versetzt man ein mit Salzsäure angesäuertes Mangansalz mit einer Lösung von metaphosphorsaurem Natron im Überschufs, so erhält man

eine wasserhelle Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Bleihyperoxyd eine prachtvoll rosarote Färbung annimmt. Diese Auflösung von metaphosphorsaurem Manganoxyd in überschüssigem metaphosphorsaurem Natron ist ein sehr empfehlenswertes Reagens auf Albumin. Denn einesteils haben wir die Metaphosphorsäure darin in einer dauerhafteren Verbindung, in welcher sie nicht mehr so leicht in Pyro- und Orthophosphorsäure übergeht; anderseits ist der Zeitpunkt, wann dies geschehen ist, mithin das Reagens zum Nachweise des Albumins untauglich ist, sehr leicht erkennbar, indem die rosarote Lösung dann vollständig entfärbt ist.

Man bereitet dieselbe, indem man 0,03—0,05 g Manganchlorid in wenig Wasser löst, mit einigen ccm verdünnter Salzsäure ansäuert und mit 100 ccm einer 10prozentigen Lösung von metaphosphorsaurem Natron versetzt. Hierauf werden portionsweise unter Umschütteln einige kleine Messerspitzen Bleihyperoxyd zugefügt, einige Zeit der Ruhe überlassen und dann filtriert. Das mit rosaroter Farbe gelöste metaphosphorsaure Manganoxyd dient als Indikator für die vorhandene Metaphosphorsäure. Ist die Lösung im Laufe der Zeit farblos geworden, dann ist alle Metaphosphorsäure in Pyro- und Orthophosphorsäure übergegangen. Man bewahrt die Lösung vor dem Lichte geschützt auf.

Der Nachweis des Albumins gelingt am besten, wenn man einige ccm der Lösung in einen engen Reagiercylinder gibt und dann den Harn darauf filtriert, welches sehr leicht gelingt, wenn man die Spitze der Trichterröhre an die Wand des Cylinders anlehnt. Man erhält auf diese Weise zwei scharf begrenzte Schichten, wobei bei Gegenwart von Albumin dieses sich in dem untern Teile der Harnschicht schön ringförmig abscheidet. Beim Nachweise von nur Spuren von Albumin ist es höchst unstatthaft, das Reagens mit dem Harne zu mischen, da die Anwesenheit desselben dann durch die rote Färbung des Gemisches übersehen werden könnte. Durch zahlreiche Proben hat Verf. sich überzeugt, dafs andre im Harn vorkommende Verbindungen nicht abgeschieden werden. (Separat-Abdr. aus *Publ. de l'Inst. royal grand-ducal de Luxembourg.*)

Druckfehler-Berichtigungen.

No. 4. S. 61. Zeile 2 von oben hinter gebracht „*Chem.-Ztg.*"
No. 3. S. 38. letzte Zeile „Cross" statt Croos.

Gerichtliche Entscheidungen.

Der in Berlin üblichen Behandlung des Lübbener Braunbiers durch Vermischung des abgegorenen Bieres mit 1/3—1/2 Zuckerwasser dürfte durch die am 17. d. M. seitens der fünften Strafkammer Berliner Landgerichts I. gefällte Entscheidung ein jähes Ende bereitet werden.

Der Bierverleger August Boll, welcher das seinen Kunden abgegebene Lübbener Bier in der vorbezeichneten Weise behandelt und sich für dasselbe von

Wiederverkäufern für 40 ³/₄-L.-Flaschen 3 Mark bezahlen läfst, steht unter Anklage, das qu. Bier verfälscht und zum Zwecke der Täuschung in den Verkehr gebracht zu haben.

Das Schöffengericht hat den Angeklagten des Vergehens gegen § 10 des Nahrungsmittelgesetzes für schuldig erachtet und zu 50 M. event. 10 Tagen Gefängnis verurteilt. Hiergegen hat der Angeklagte Berufung eingelegt und in der Rechtfertigungsschrift behauptet und unter Beweis gestellt, dafs das Lübbener Bier sich gar nicht anders als mit Vermischung von Zucker und Wasser verwenden lasse. In der Beweisaufnahme wurde festgestellt, dafs sich der Preis für das Bier auf 10—12 Pf. für das Liter stelle, so dafs der Verdienst des Angeklagten sich nur äufserst gering bemesse.

Zwei Brauereibesitzer begutachteten als Sachverständige, dafs der Zusatz von Zucker zum abgegorenen Bier absolut notwendig sei, nicht aber der von Wasser. Ein solcher sei aber in Berlin üblich, weil das konsumierende Publikum nur 10 Pf. für die Flasche Lübbener Bier bezahlen wolle. Der gerichtliche Chemiker Dr. Bischoff erachtet den Zusatz von Zucker, namentlich aber den von Wasser für geeignet, das Verderben des Bieres durch Bildung von Essigsäure zu beschleunigen.

Der Staatsanwalt, welcher Verwerfung der Berufung beantragte, behielt sich die Einleitung eines Verfahrens gegen die übrigen Bierverleger vor, und der Gerichtshof erkannte dem staatsanwaltlichen Antrage gemäfs. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1887. 102.)

Kleine Mitteilungen.

Verfahren und Apparat zur Entfuselung von Rohspiritus, von A. F. Bang und M. Ch. Ruffin. Verf. wollen Fuselöl und Aldehyd aus 50prozentigem Rohspiritus durch inniges Mischen mit Petroleumäther entfernen, welcher sich in dem 50prozentigen Spiritus nicht lösen, dagegen aus diesem Fuselöl und Aldehyd herausnehmen soll. Es wird Petroleumäther verwendet, welcher mit gewöhnlicher und mit rauchender Schwefelsäure gereinigt und angeblich geruchlos gemacht worden ist. Besonderer Wert wird auf die Wiedergewinnung und Reinigung des mit Fuselöl beladenen Petroleumäthers gelegt. Der vorgeschlagene Apparat besteht aus einem zur Mischung des Spiritus mit dem Petroleumäther dienenden Cylinder, über welchem sich, durch ein Rohr verbunden, ein zweites kleineres Gefäfs zum Absetzen der gemischten Flüssigkeiten befindet. Aus letzterem Behälter gelangt der auf dem Spiritus schwimmende Petroleumäther in ein System von vier Cylindern, welche nacheinander mit Wasser, gesättigter Chlorcalciumlösung, konzentrierter Schwefelsäure und Kalk beschickt sind, so dafs der Petroleumäther zuerst gewaschen und von anhängendem Spiritus gereinigt, dann getrocknet und durch Schwefelsäure vom gelösten Fuselöl und Aldehyd und zuletzt von mitgerissener Schwefelsäure durch den Kalk befreit wird, worauf derselbe sofort wieder zum Reinigen neuer Spiritusmengen Verwendung finden kann. Die Mischung von Spiritus und Petroleumäther wird dadurch bewirkt, dafs man den letzteren mit Hilfe einer Pumpe durch ein am Boden des Mischcylinders liegendes, mit vielen feinen Ausflufsöffnungen versehenes Rohr prefst und auf diese Weise den Petroleumäther von unten nach oben fein verteilt den zu reinigenden Spiritus durchstreichen läfst. Der entfuselte Spiritus wird in gewöhnlicher Weise rektifiziert. Neuerdings haben Bang und Ruffin ihr Verfahren und den Apparat etwas geändert. Statt Petroleumäther werden jetzt zur Entfuselung des Rohspiritus die über 100° siedenden Bestandteile des Erdöles, und an Stelle der zur Reinigung des gebrauchten Petroleumäthers bez. Erdöles verwendeten Schwefelsäure wird Spiritus von 90° verwendet, welcher dem Erdöle das gelöste Fuselöl wieder entzieht. Es sollen 4—5 Tle. 90grädigen Spiritus auf 1000 Tle. Erdöl genügen, um aus letzterem alles Fuselöl wegzunehmen. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **268.** 39.)

Vorschriften zur Erzeugung heller und dunkler Holzbeizen, von H. Krätzer. Helle Nufsbaumbeize: 100 g übermangansaures Kali löst man in 3

ccm destilliertem Wasser und überstreicht mit der violetten Lösung das zu beizende Holz 2 mal. Nach 5 bis 10 Minuten dauernder Einwirkung wird das Holz abgewaschen, getrocknet, geölt und dann poliert. Wegen der leichten Veränderlichkeit der Permanganatlösung empfiehlt es sich, dieselbe für jede Beizung frisch herzustellen.

Helle Mahagonibeize: 25 g fein zerschnittene Alkannawurzel, 50 g pulverisierte Aloë und 50 g pulverisiertes Drachenblut werden in einer Flasche mit 650 g 90 bis 95° Spiritus übergossen, die Flasche verschlossen, unter öfterem Umschütteln 4 Tage an einem mäfsigwarmen Orte stehen gelassen und dann abfiltriert. Um mit dieser Flüssigkeit Mahagoniholz hell zu beizen, wird das Holz zuerst mit Salpetersäure vorgebeizt, dann getrocknet, mit der erhaltenen Lösung einmal bestrichen, getrocknet, geölt und poliert.

Dunkle Palisanderbeize: 100 g übermangansaures Kali werden in 3 ccm destilliertem Wasser aufgelöst und mit dieser Lösung das Holz zweimal überstrichen. Nach 5 Minuten Einwirkung wird mit Wasser abgewaschen und nun die dunklen Adern mittels essigsaurer Eisenbeize (14° B.) erzeugt; schliefslich wird wie gewöhnlich getrocknet, geölt und poliert. Diese Beize eignet sich auch als dunkle Nufsbaumbeize.

Graue Holzbeize: 1 Tl. Höllenstein löst man in 45 Tln. destilliertem Wasser und trägt die Lösung 2 mal auf das zu beizende Holz auf; dann überstreicht man mit Salzsäure und schliefslich mit Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist). Das so gebeizte Holz mufs nunmehr an einem dunklen Orte getrocknet, dann geölt und poliert werden. Obwohl diese Beize im Vergleiche zu den andern hier angeführten Beizen etwas höher im Preise steht, so ist dieselbe wegen ihrer guten Wirkung auf Tannen-, Buchen- und Pappelholz doch sehr zu empfehlen.

Schwarzbeize für Holz: In 2,4 l Wasser kocht man 280 g Blauholz, filtriert und setzt dem Filtrate 40 g Kupfervitriol hinzu. Nachdem sich letzterer aufgelöst hat, läfst man die Flüssigkeit sich absetzen und giefst die klare heifs gehaltene Lösung ab. In diese Lösung bringt man das zu beizende Holz und läfst es 24 Stunden liegen; hiernach wird dasselbe 20 bis 24 Stunden der Einwirkung der Luft ausgesetzt und schliefslich in ein andres heifses Bad von salpetersaurem Eisenoxyd (4° B.) gebracht. Sollte nach dieser Behandlung das Schwarz noch nicht genügend schön ausgefallen sein, so bringt man das Holz abermals 5 bis 6 Stunden in das Blauholzbad. (*Dingl. pol. J.* 1886. **262.** 488.)

Papier-Röhren fabriziert, wie die *Papierztg.* mitteilt, Joh. Chr. Leye in Bochum. Die Firma nennt ihr Fabrikat Asphaltröhren, beschreibt die Herstellung derselben aber folgendermafsen. Die Röhren bestehen aus Hanfpapier (Tauenpapier), nicht Rohdachpappenmasse, und Asphalt. Sie werden mit Maschinen erzeugt, in der Weise, dafs das getränkte und zubereitete Papier von Rollen um eine Walze gewickelt wird. Der äufsere Durchmesser der Walze ergibt die lichte Weite des Rohres, welches, nachdem die gewünschte Stärke der Rohrwandung gewickelt worden ist, mit einer anderen Walze bis zum allmählichen Erkalten geprefst wird. Die Röhren sind 2,1 m lang und werden in Weiten von 2—12" engl. angefertigt. Wenn ein Rohr mit einer Säge durchschnitten wird, so bemerkt man auf der Schnittfläche keinerlei Verbindung zwischen Papier und Asphalt; es ist eine feste Masse, die sich mit einem Glasscherben ganz glatt abschleifen läfst. Für Säure-, Soole- und Beizeleitungen sind sie schätzbar, da sie hiervon nicht angegriffen werden. Trinkwasser wird geschmack- und farblos auf die gröfsten Entfernungen durchgeführt. Auch wenn es in denselben stehen bleibt, erhalten sie dasselbe klar und frisch. Kälte schadet ihnen nichts. Sie springen nicht wie Eisen- oder Thonröhren, da die Ausdehnung der Röhren gröfser ist, als die des gefrierenden Wassers. Der Natur ihres Rohstoffes nach erleiden sie Formveränderung, wenn heifse Sonnenstrahlen darauf einwirken. Bei gehöriger Tieflage, die sie gegen Wärme schützt, und bei Ableitung kalter Flüssigkeiten ist ihre Verwendung zu empfehlen. Sie explodieren nicht wie Metallröhren und brechen bei ungleichem Erddruck nicht wie Thonröhren. Die Versendung durch die heifse Zone halten die Röhren aus, wenn sie in Lattenkisten verpackt und aufrecht stehend im Schiffe eingeladen werden. Es kommt nur darauf an, wie die Temperatur-

verhältnisse in dem Teile Süd-Amerikas sind, wo sie verwandt werden sollen, ferner welche Ansprüche bezüglich Druckverhältnisse an die Röhren gestellt werden. Die Röhren sind an und für sich leicht: 1 Rohr von 2,1 m Länge, 100 mm weit, wiegt etwa 12 kg. 1 Rohr von 2,1 m Länge, 204 mm weit, wiegt 30 kg. Beim Bearbeiten mit Schneidinstrumenten leistet der asphaltierte Papierstoff soviel Widerstand, wie etwa hartes Holz. Obwohl wir dieselben ihrer Herstellung wegen als Papierröhren bezeichnen, ist von Papier gar nichts daran zu erkennen. Sie sind lavaartig schwarz und zeigen auf den ersten Blick den Asphalt, sind innen und im Bruch glänzend glatt, aufsen matt rauh. Die Röhren finden Verwendung für Wasser, Gas, Telephondrahtumhüllungen, Wind-, Wetter- und Sprachrohrleitungen u. dgl. m. (*Metallarbeiter*. 1886. 402.)

Zusammensetzung einiger Geheimmittel. (Forts. aus Nr. 5.)

Echter Jerusalemer Balsam aus Nazareth: Bräunliche Flüssigkeit, welche Benzoë und Aloë aufgelöst enthält.

Schuppenessenz des Apothekers Lautenschläger in Bischofsheim: Parfümierte Ammoniakseife nebst Alkohol und Glycerin.

Zahn-Engel von Barheine in Berlin: Alkoholische Lösung von Salicylsäure.

Radikalmittel gegen Hühneraugen von Barheine: Kollodium und Salicylsäure.

Morisonsche Pillen: Aloë, Gutti und Jalapeharz. Es wird bemerkt, dafs die Morisonschen Pillen wegen ihres hohen Gehaltes von vorstehenden drastischen Stoffen für gesundheitsschädlich gehalten werden. Nach einer Mitteilung von Dr. Stumpf in Berlin sind durch dieselben mehr als 40 Menschen ums Leben gebracht worden. Einen Fall, in dem nach Gebrauch der Morisonschen Pillen der Tod eintrat, machte Prof. Richter in Dresden 1872 bekannt.

Homerianathee ist Vogelknöterich.

Gold-Feenwasser besteht aus Wasserstoffhyperoxyd.

Nigritine besteht aus einer Mischung von Kupfersulfat, Silbernitrat, Ammoniak und Wasser.

Schuppenessenz ist Honigwasser.

Chinesisches Haarfärbemittel ist ammoniakalische Silberlösung.

Voorhoof-geest: Bräunliche Flüssigkeit, die aus einer Mischung von Rosenwasser, Lawendelöl und Spiritus besteht.

Orientalisches Enthaarungsmittel besteht aus einer Mischung von Schwefelleber, Schwefelcalcium, Calciumkarbonat und Kohle.

Lungenelixir besteht aus einer Mischung von Rohrzucker und Honig.

Zahnhöhlentinktur besteht aus einer Mischung von Kampfer, Spiritus, Kreosot und Ammoniak.

Huste-Nicht besteht aus Malzextrakt, Rohrzucker und verschiedenen Pflanzeninfusen.

Herba-Salona besteht aus einer Mischung von zerschnittenem Huflattich und zerriebenem Weizenschrot.

Bergmannsche Zahnpasta: Mischung von Ölseife, Zucker, Pfefferminzöl und Anilinrot.

Schwindsuchtsmittel — mit Wasser verdünnter Honig.

Leschziners Augenwasser besteht aus 0,2 p. z. Zinksulfatlösung.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 9. VII. Jahrgang. 5. März 1887.

Original-Abhandlungen.

Über die Bewegung des Leuchtgases im Boden in der Richtung geheizter Wohnräume und über den Kohlenoxydgehalt des Gases.

Infolge meiner in Nr. 22 des IV. Jahrganges des *Repertorium* veröffentlichten Besprechung von Leuchtgasvergiftungen hat Herr von Pettenkofer im Münchener hygieinischen Institut durch Herrn Sudakoff eine Reihe von Versuchen ausführen lassen zur Widerlegung der von mir dortselbst aufgestellten Behauptung, daſs die aspirierende Wirkung der geheizten Wohnräume bei Gasrohrbrüchen sich nur auf eine geringe Entfernung hin wird geltend machen, und daſs bei einer luftdichten Decke, wie infolge einer zusammenhängenden Eisrinde, eines Asphaltpflasters etc., das ausströmende Gas seinen Weg dahin nehmen muſs, wo ihm der geringste Widerstand entgegensteht. Herr Sudakoff hat seine Versuche im *Archiv für Hygiene.* 1886. Seite 166—240 veröffentlicht.

Der von v. Pettenkofer zum Beweis der aspirierenden Wirkung der geheizten Wohnräume erdachte Plan der Versuche war folgender: Die geheizten Wohnräume wurden vorgestellt durch einen 0,41 cbm Luft auſser dem Boden fassenden Zinkcylinder, versehen mit einer 2½ m hohen Röhre als Kamin, in welchem eine Petroleumlampe brannte, wobei der ganze Apparat bei jedem Versuch „hermetisch“ abgedichtet wurde. Der Rohrbruch im Straſsenkörper wurde nachgeahmt durch Einleiten von Leuchtgas durch eine 1 m tiefe Röhre in den Boden des Hofes im hygieinischen Institut. Dieser Boden bestand aus einer oberen Schicht von Gartenerde mit 10—20 cm Dicke und einer unteren von Geröllboden; bei den letzten Versuchen (von VIII an) wurden die im Boden ausgegrabenen Kanäle mit gesiebter Erde verschüttet. Die aspirierende Wirkung des durch die brennende Lampe

geheizten Cylinders wurde durch die Menge des der Luft in der Richtung zum geheizten Cylinder hin sich beimischenden Leuchtgases ermittelt.

Diese von v. Pettenkofer getroffene Anordnung hat mit der Wirklichkeit auch nicht die geringste Ähnlichkeit, denn

1. die Wohnräume werden doch nirgends aus „hermetisch" abgedichtetem, sondern aus porösem Material hergestellt, und sie haben zahlreiche Undichtigkeiten durch die nicht luftdicht schliefsenden Thüren und Fenster;

2. der feste Strafsenkörper, in welchem die Gasleitungen der Städte eingebettet liegen, besteht doch nicht an der Oberfläche bis zu 20 cm Tiefe aus lockerer Gartenerde oder gesiebter Erde, sondern aus dem festesten und dichtesten Material, wie Granit, Asphalt, Makadam etc.

Hätte Sudakoff zu seinen Versuchen statt seines hermetisch abgedichteten Cylinders einen Bau von gleicher Gröfse, versehen mit den Undichtigkeiten der Thüren und Fenster, aus porösem Baumaterial, wie Ziegelsteine und Luftmörtel sind, neben einem festen Strafsenboden statt auf Gartenerde und gesiebter Erde aufgerichtet, so würde er durch Einhängen der brennenden Lampe in diesen Bau wohl keine oder nur eine höchst unbedeutende aspirierende Wirkung auf das ausströmende Leuchtgas erzielt haben.

Da der von Sudakoff benutzte Kunstgriff der hermetisch gedichteten Cylinder mit der Wirklichkeit nichts gemein hat, so würde ich dessen Versuche ganz übergehen können, wenn nicht denselben bereits in andern Zeitschriften, sowie selbst schon in der Tagespresse eine unverdiente Bedeutung zugelegt worden wäre. Aus diesem Grunde will ich die Sudakoffschen Versuche zuerst kurz erwähnen und dann besprechen.

Sudakoff hatte folgende Einrichtung getroffen: Im Hofe des hygieinischen Institutes waren zwei gleich grofse, nach oben sich verengernde Cylinder, 20 cm tief und 3 m voneinander entfernt, in den Boden eingegraben. Der Rauminhalt des Cylinders betrug aufser dem im Boden befindlichen Teile 0,41 cbm. Der untere Teil jedes Cylinders war mit Stutzen versehen, die zur Einbringung des Thermometers, sowie zur Luftansaugung dienten. Auf das obere offene Ende jedes Cylinders wurde eine $2^1/_2$ m lange Röhre aufgesetzt, in welche durch eine verschliefsbare Öffnung eine brennende Petroleumlampe gebracht werden konnte. Zwischen beiden Cylindern, 3 m von jedem entfernt, war ein Gasleitungsrohr 1 m tief in die Erde eingeschlagen, das zur Einführung von Leuchtgas in den Boden diente. Endlich befanden sich zwischen den Cylindern und der Gaszuführungsröhre noch zwei $^1/_2$ m tief in den Boden eingesenkte Röhren, welche zur Entnahme von Bodenluft dienten. In der beistehenden Figur bedeutet W und O die Cylinder, W_1 und O_1 die Luftentnahmeröhren und J das Gaszuleitungsrohr. Nach Einbringen der brennenden Lampe in den einen dieser Cylinder wurde der Apparat hermetisch abgedichtet, wobei die Lampe abwechselnd nach W und O gebracht und gleich-

o
J
W_1 o   o O_1
O   O
W   O

zeitig durch J Leuchtgas in den Boden geführt wurde. Die Luftproben wurden sowohl aus den Cylindern W und O, als auch aus den Röhren W_1 und O_1 genommen. Zur Bestimmung der Leuchtgasmenge in dem Gemisch mit Grundluft benutzte SUDAKOFF den Wasserstoff, der durch Palladiumasbest absorbiert wurde. Selbstverständlich mußte zuvor der Gehalt an Wasserstoff vom eingeleiteten Leuchtgas bestimmt werden. Die Versuchsergebnisse sind aus der Tabelle ersichtlich.

Versuchs-Nummer	Monat	Temperatur der Außenluft	Temperat. der Bodenluft 1 m tief	Cylinder, worin Lampe brannte		Menge des in den Boden geleiteten Leuchtgases	Druckunterschied nach Manometer	Menge des in der Luft in W_1, O_1, und W, O vorgefundenen Leuchtgases in Prozent.				
				Cylinder W	Cylinder O			Nach Beginn d. Versuchs.	Röhre W_1	Cylinder W	Röhre O_1	Cylinder O
						cbm	mm	Std.				
I.	27. Januar	— 1,6	+ 3,0	Lampe	—	1,062	10	6	18,66	—	13,43	—
								9	12,23	—	9,42	—
								12	8,69	—	6,80	—
								15	7,51	—	5,55	—
II.	1. Febr.	+ 3,1	+ 3,2	—	Lampe	1,146	30	6	5,52	—	39,53	—
								9	1,14	—	18,74	—
								12	0,0	—	12,48	—
III.	10. Febr.	— 6,0	+ 2,7	—	Lampe	1,068	17	3	—	—	31,70	1,18
								6	—	—	40,90	—
IV.	15. Febr.	— 6,0	+ 2,7	—	Lampe	1,001	20	3	—	—	41,11	1,42
								6	—	—	51,28	8,69
								9	—	—	30,90	6,24
								12	—	—	24,27	6,04
								72	—	—	2,60	—
								75	—	—	1,04	—
V.	1. März	— 7,0	+ 2,3	Lampe	—	1,048	15	3	22,11	—	11,30	—
								6	38,42	—	16,58	—
								9	27,27	—	13,92	—
								12	20,25	—	10,02	—
								29	9,48	—	7,65	—
								31	5,27	—	5,90	—
VI.	5. April	+15,0	+ 6	Lampe	—	1,069	—	3	11,50	—	1,46	—
								6	3,21	0,54	1,60	0,0
								9	2,93	0,80	1,86	0,0
								12	2,52	—	3,61	—
								29	0,26	—	0,0	—
VII.	8. April	+ 9,7	+ 6,9	—	Lampe	1,045	20	3	1,2	—	7,89	—
								6	2,27	0,0	13,92	1,43
								9	1,2	0,0	5,78	0,80
								12	0,94	—	2,41	—
								29	0,94	—	0,26	—

Versuchs-Nummer	Monat	Temperatur der Aufsen-luft	Temperat. der Bodenluft 1 m tief	Cylinder, worin Lampe brannte		Menge des in den Boden geleiteten Leuchtgases	Druckunterschied nach Manometer	Menge des in der Luft in W_1, O_1 und W, O vorgefundenen Leuchtgases in Prozent.				
				Cylinder W	Cylinder O			Nach Beginn d. Versuchs.	Röhre W_1	Cylinder W	Röhre O_1	Cylinder O
						cbm	mm	Std.				
VIII	16. April	+ 5,0	+ 6,8	Lampe	—	1,000	17	3	9,44	—	2,41	—
								6	10,60	1,80	3,75	0,0
								9	6,16	—	1,35	—
								12	3,61	—	0,8	—
								29	0,0	—	0,34	—
IX.	19. April	+12,0	+ 7,6	—	Lampe	1,002	20	3	1,72	—	6,88	—
								6	2,40	0,0	9,10	1,54
								9	0,80	—	4,82	—
								12	0,0	—	1,60	—
								29	0,0	—	0,68	—
X.	15. Juni	+14,0	+13,1	Lampe	—	2,000	30	3	14,14	—	4,90	—
								6	14,83	2,79	—	0,0
								9	13,03	2,52	4,72	—
								12	7,00	—	2,37	—
								26	1,53	—	0,69	—
XI.	18. Juni	+ 8,5	+12,9	—	Lampe	1,776	45	3	4,93	—	15,82	—
								6	5,72	—	16,03	—
								9	—	—	—	—
								12	1,8	—	6,40	-
								26	—	—	—	—
XII.	21. Juli	+23,8	+14,6	—	Lampe	1,001	—	3	2,37	—	7,00	—
								6	1,97	—	6,60	0,98
								9	1,53	—	3,36	0,98
								12	—	—	—	—
								29	0,35	—	6,27	—

Zu den SUDAKOFFschen Versuchen habe ich folgende Bemerkungen zu machen:

Die Bestimmungsart der Leuchtgasmenge in Gemischen von Luft und Gas aus dem ermittelten Wasserstoffgehalt kann keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben, wie z. B. Versuch II zeigt. Es soll nämlich nach 9 Stunden die Luft in O_1 angeblich 18,74 p. z. Leuchtgas und 17,5 p. z. Sauerstoff enthalten haben. Da auf 17,5 Sauerstoff sicher 65,8 Stickstoff zugegen sein müssen, so gibt die Summe von

17,5 Sauerstoff der Luft + 65,8 Stickstoff der Luft + 18,74 Leuchtgas = 112,04 p. z. statt 100.

Nach SUDAKOFF (Seite 205) soll die brennende Lampe im Cylinder O während des ganzen Winters das Gas kräftiger ansaugen als im Cylinder W, weil der geheizte Dampfkessel des hygieinischen In-

stitutes die Wirkung des Cylinders O infolge der örtlichen Lage unterstützt haben soll. Nun erwähnt SUDAKOFF (auf Seite 186), daſs am 7. Dezember durch die in O brennende Lampe bei Einleiten von 1119 Liter Gas erst nach 6 Stunden dortselbst Kohlenoxyd nachzuweisen war, während am 4. Dezember durch die in W brennende Lampe bei Einleiten von nur 197 Liter Gas bereits nach 40 Minuten die Gegenwart von Kohlenoxyd in W erkannt wurde. Da doch Dezember sicher zum Winter gehört, so liegt in dieser Behauptung ein unlösbarer Widerspruch! Auffallend ist ferner bei den SUDAKOFFschen Versuchen, daſs in den Cylindern, in welchen die Lampe brannte, ein unverhältnismäſsig geringer Gehalt an Leuchtgas im Vergleich zu dem, der in den in der Mitte zwischen diesen und der Gaseinleitungsstelle liegenden Röhren O_1 und W_1 sich ergab, gefunden wurde. So betrug z. B. nach 3 Stunden im Versuch III die Menge des Leuchtgases in O_1 bereits 31,7 p. z. und in O nur 1,18 p. z., oder gar bei Versuch IV in O_1 41,11 p. z. und in O nur 1,42 p. z. Es scheint also das Gas nicht bloſs durch die brennende Lampe angesaugt, sondern vielmehr durch das fortgesetzte Einleiten von Gas von der Einmündungsstelle aus gleichsam fortgedrückt worden zu sein.

In mehreren Fällen war die Luft in dem Cylinder, in welchem die Lampe brannte, nach gleicher Zeit weit ärmer an Leuchtgas, als die aus der Röhre in der Richtung zum andren nicht geheizten Cylinder entnommene. So waren nach gleicher Dauer des Gaseinleitens

in Versuch VII	bei in O	brennender Lampe	in O 1,43 p.z.,	in W_1 2,27 p.z.	Gas.
„ „ VIII	„ „ W	„ „	„ W 1,80 „	„ O_1 3,57 „	„
„ „ X	„ „ W	„ „	„ W 2,79 „	„ O_1 4,77 „	„

Ferner waren bei Versuch VI, in welchem die Lampe in W brannte, nach 12 Stunden in O_1 3,61 p. z., in W_1 dagegen nur 2,52 p. z. Leuchtgas vorhanden, so daſs hier von einer saugenden Wirkung des erwärmten Cylinders keine Rede sein kann.

Alle diese erwähnten Versuche beweisen evident die geringe saugende Wirkung selbst der hermetisch gedichteten Cylinder. Wären dieselben aus so undichtem Material, wie die Wohnräume sind, angefertigt gewesen, so hätte sicher kaum eine Spur der aspirierenden Wirkung der erwärmten Räume bemerkt werden können.

Meiner Ansicht nach läſst sich die aspirierende Wirkung geheizter Räume nur dadurch wirklich beweisen, daſs man im Winter Straſsen auswählt, welche nur auf der einen Seite bebaut und auf der andren frei sind, wie z. B. groſse Plätze in der Stadt. Das Leuchtgas wäre in den festen, gefrorenen Straſsenkörper 1 m tief einzuleiten — vielleicht unter Zusatz leicht nachweisbarer Gase, wie etwa H_2S —, und nach einiger Zeit wären Erdproben aus etwa ½ m Tiefe in gleicher Entfernung von der Gaseinleitungsstelle nach der bebauten und nach der unbebauten Seite hin in verschlieſsbaren Gläsern einzeln zu sammeln und im Laboratorium auf die Gegenwart oder Abwesenheit von Leuchtgasbestandteilen — resp. von H_2S — zu untersuchen. Durch Wiederholung solcher Versuche in verschiedenen Straſsen lieſse sich wohl die

vorliegende Frage mit Sicherheit lösen, ob das Leuchtgas wirklich in der Richtung der geheizten Räume hin mit Vorliebe sich bewegt.

Herr Sudakoff bespricht noch den Umstand, dafs Leuchtgasvergiftungen mehr in den entlegenen Stadtteilen als im Zentrum der Stadt zu beobachten sind, und will das dadurch erklären, dafs in ersteren Häuser ohne Keller und im letzteren mit Keller vorhanden seien, bei welchen die feuchten Kellermauern für das Gas impermeabel seien, während die Professoren Sedgwicz und Nichols gar die Erklärung darin suchen, dafs in den entlegenen Stadtteilen die ärmere Bevölkerung wohnt, welche schlecht genährt ist und dadurch weniger guter Gesundheit sich erfreut. Alle diese beiden sehr gesuchten Erklärungen sind ganz überflüssig, denn die Gründe sind viel selbstverständlichere. Die starken Hauptröhren der Gasleitung im Stadtzentrum sind nämlich gegen Bodensenkungen etc. viel mehr widerstandsfähig als die engen Rohre in den äufseren Stadtteilen. So besitzt z. B. ein Gasrohr von 10 Zoll lichter Weite per 1 Fufs ein Gufseisengewicht von 48 Pfund, dagegen eines von 2 Zoll Weite nur von 6 Pfund. Dafs ersteres Rohr weit schwieriger bricht als letzteres, ist selbstverständlich. Ferner wird in den gepflasterten Strafsen des Stadtzentrums der Boden infolge von Kanalbauten, von Einmündungen in die Kanäle durch Neubaue etc. nicht so gewaltsam aufgerissen, wie in den ungepflasterten Vorstädten. Dazu kommt noch, dafs im Zentrum starke Frequenz herrscht, so dafs jeder Gasrohrbruch rasch bemerkt und sofort repariert wird, während das in den entlegenen Stadtteilen wohnende Proletariat oft zu unwissend und gleichgültig ist, um eine rechtzeitige Anzeige von einer Gasausströmung zu erstatten.

Eine eingehende Erwiderung bedarf noch der Teil der Sudakoffschen Arbeit, welcher sich mit dem Kohlenoxydgehalt des Leuchtgases beschäftigt. Sudakoff stellt nämlich von englischem Leuchtgas Analysen vom Jahre 1851 und solche von 1876 nebeneinander, nach welchen im ersteren Jahre 10,23 und im letzteren 5,24 p. z. Kohlenoxyd im Leuchtgas durchschnittlich vorhanden waren, und bemerkt dazu: „dafs aus ein und derselben englischen Kohle, Dank wahrscheinlich der Verbesserungen in der Bereitungsart des Leuchtgases, es gelungen ist, Gas zu bereiten, welches halbsoviel Kohlenoxyd enthält und folglich weniger giftig ist.“ Sudakoff fordert nun „auf Grund jener Fortschritte, welche in England bezüglich der Verminderung des Kohlenoxyds im Leuchtgas gemacht worden sind“ die Polizei zum Einschreiten auf, um „den Direktoren der Gasfabriken beizubringen“, dafs das Gas blofs 5 p. z. Kohlenoxyd enthalten darf. — Wer die Polizei gegen eine so wichtige Industrie, wie die Gasfabrikation ist, zum Einschreiten aufruft, von dem kann man verlangen, dafs er die Technik dieser Fabrikation gründlich kennt. Das ist aber bei Herrn Stabsarzt Dr. Sudakoff entschieden nicht der Fall, denn sonst müfste er wissen, dafs in der Gastechnik seit 1851 keine Fortschritte gemacht worden sind, durch welche der Gehalt des Gases an Kohlenoxyd auf die Hälfte vermindert werden könnte. Glaubt Sudakoff, dafs in ganz England 1851 und 1876 das Gas wirklich „aus ein und derselben englischen Kohle“ be-

reitet wurde? Ja selbst aus ein und demselben Schacht erhält man Kohlen von sehr wechselnder Beschaffenheit. So wechselt z. B. für Saarkohle — nach GASCH — der Kohlenstoffgehalt der trockenen und aschenfreien Kohle

bei Heinitz-Schacht	zwischen	77,4—84,8	p. z. C.
„ König-Schacht	„	75,4—85,5	„ „
„ Friedrichsthal-Schacht	„	73,6—83,1	„ „

Wie verschiedenes Gas man aus englischen Kohlen erzielt, ergeben die Versuche von SCHILLING, nach welchen

1 Ztr.	Old Pelton Main	620	Kubikfuſs	Gas von	0,39	spez. G.
1 „	Lesmahago Cannel	684	„	„ „	0,55	„ „
1 „	Boghead	731	„	„ „	0,66	„ „

lieferte.

Wie kann man da 1851 und 1876 von „einer und derselben englischen Kohle" reden! Öfters sind auch ältere Gasanalysen mit den neueren gar nicht sicher zu vergleichen, da bei ersteren die Kohlenoxydbestimmung häufig durch metallisches Kalium ausgeführt wurde. Welch unglaubliche Gasanalysen dazu noch die Technik unsicher machen, zeigt eine mir vorliegende, nach welcher ein Leuchtgas vor dem Eintritt in die Reiniger 7,11 p. z. und nach dem Verlassen der mit LAMINGscher Masse gefüllten Reiniger nur noch 3,93 p. z. Kohlenoxydgehalt gehabt haben soll! Die Unrichtigkeit einer solchen Analyse liegt doch klar.

Ferner wendet sich SUDAKOFF noch besonders gegen das aus Saarkohle hergestellte Münchener Leuchtgas mit etwa 10 p. z. Kohlenoxyd und meint, in Heidelberg erziele man — nach LANDOLTS Angaben — aus der genannten Sorte von Steinkohlen ein Gas mit 4,04 bis 5,10 p. z. Kohlenoxyd, wobei er die Schuld der Betriebsleitung der Münchener Fabrik zuschiebt. Im Heidelberger Gas fand übrigens LANDOLT selbst einmal 7,64 p. z. Kohlenoxyd, und BUNSEN 1877 sogar 8,88 p. z.

Während das Münchener Gas 10 p. z. Kohlenoxyd enthält, soll nach SUDAKOFF (Seite 178) das „aus englischen, westfälischen und andern deutschen Kohlensorten gewonnene, nicht mehr als 5—6 p. z. Kohlenoxyd" enthalten. Diese Behauptung ist vollkommen unrichtig! So fand z. B. 1883 FISCHER im Leuchtgas der hannoverischen Gasfabrik, welche westfälische Kohlen verwendet, 11,19 p. z. Kohlenoxyd, und 1877 LÖWE in dem der Frankfurter Neuen Gasgesellschaft 18,65 p. z.

Nach SUDAKOFF (Seite 237) erzeugen die Gastechniker auf dem Kontinent Leuchtgas von „schlechtester Qualität." Demselben scheint also noch unbekannt zu sein, daſs in allen Städten das Gas nach Leuchtkraft und nach Reinigung hin Vertragsbestimmungen entsprechen muſs, worauf es ständig amtlich geprüft wird, und daſs bei Nichteinhaltung des Vertrags Strafe einzutreten hat.

Zum Schlusse bezeichne ich nochmals die v. PETTENKOFERsche Versuchsanordnung als nicht der Wirklichkeit entsprechend und daher als nicht beweisfähig. Die SUDAKOFFschen Bemerkungen über den Kohlenoxydgehalt des Leuchtgases beruhen auf Irrtümern infolge ungenügender Kenntnis der Gastechnik.

München. A. WAGNER.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Die Gaswage, Apparat zur automatischen Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen, von FRIEDRICH LUX. Der vorstehende Apparat bezweckt auf rein automatische Weise das spezifische Gewicht von Gasen nach dem Prinzip der einfachen Wage zu lösen.

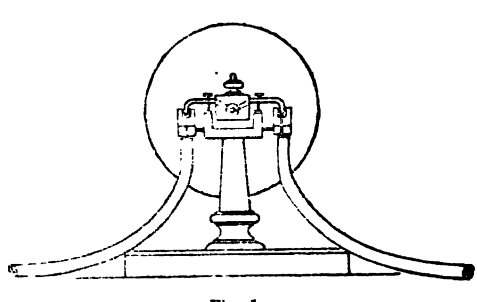


Fig. 1.

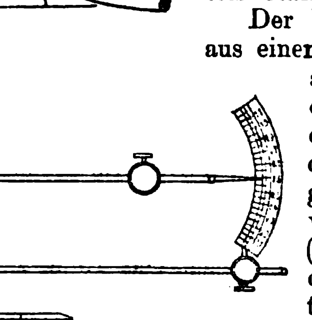


Fig. 2.

Wie aus der Abbildung (Fig. 1) zu ersehen ist, teilt sich der Ständer, welcher auf einer soliden Platte befestigt ist, oben in zwei eine Art Gabel bildende Enden, welche mit konisch vertieften Stahlnäpfchen versehen sind, in welchen der Wagebalken mittels Stahlspitzen lagert.

Der Wagebalken besteht aus einem zentralen Körper, an dessen einer Seite die Kugel (aus Glas oder Metall), und an der andren der Zeiger mit Gegengewicht sich befindet. (Fig. 2.) An dem oberen Teil des zentralen Körpers gehen rechtwinkelig zur Schwingungsebene 2 Röhrchen ab, deren eines in das Rohr führt, welches innerhalb der Kugel gewissermaſsen die Verlängerung des Wagebalkens bildet; das andre Röhrchen mündet durch eine Bohrung und eine ringförmige Öffnung des zentralen Körpers direkt in die Kugel.

Die beiden Röhrchen sind an ihren äuſseren Enden rechtwinkelig nach unten gebogen und laufen in Schälchen ein, welche, mit Quecksilber gefüllt, einen gasdichten Abschluſs bilden. Um eine Einwirkung des Quecksilbers auf das Metall zu verhüten, sind die Enden der Röhrchen von Glas, die Näpfchen aus Bein hergestellt.

Durch das Quecksilber hindurch mündet von unten her in jedem Schälchen ein enges Röhrchen, welches zu einem Schlauchansatz führt. Das durch den einen Schlauch eingeführte Gas strömt also durch das eine Näpfchen, das eine Röhrchen und eine Bohrung, sagen wir beispielsweise direkt in die Kugel, durchströmt dieselbe systematisch und verläfst sie durch das am andren Ende der Kugel nach innen mündende Rohr, indem es durch die zweite Bohrung, das zweite Winkelröhrchen, Quecksilbernäpfchen und den andren Schlauch weiterströmt.

Durch die beiden Gaszu- und ableitungsröhrchen (Winkelröhrchen) gehen, gasdicht abgeschlossen, zwei Stahlschrauben, deren Spitzen, in den oben beschriebenen konischen Stahlnäpfchen lagernd, die Drehpunkte des ganzen Systems bilden. Vermittelst Auf- und Niederdrehen dieser Schrauben kann der Schwerpunkt weiter oder näher zum Drehpunkt eingestellt, und dadurch die Empfindlichkeit der Wage verringert oder vergröfsert werden.

Die an der rechten Seite mittels eines Gestänges am Ständer befestigte Bogenskala trägt eine beliebige Einteilung (für Apparate, welche speziell zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Leuchtgas dienen sollen, eine solche von 0 bis 1), und die Spitze des Zeigers bewegt sich vor derselben vorbei, das direkte Ablesen des spezifischen Gewichts gestattend. Das Funktionieren des Apparats ist ein überaus einfaches und leichtverständliches.

Nimmt der Wagebalken bei Füllung der Kugel mit Luft eine beliebige bestimmte Stellung ein, so wird bei Eintritt eines schwereren Gases in die Kugel dieser Teil des Wagebalkens schwerer werden und daher sinken, bei Eintritt eines leichteren Gases leichter werden und daher steigen.

Bei Adjustierung des Apparats wird derart verfahren, dafs bei Füllung mit gewöhnlicher Luft das Gegengewicht so lange verschoben wird, bis der Zeiger auf 1 (= spezifisches Gewicht der Luft) deutet. Darauf wird reines Wasserstoffgas (spezifisches Gewicht = 0,069) bis zur völligen Verdrängung der Luft durchgeleitet, der Punkt, auf welchen nun der Zeiger sich einstellt, mit 0,07 bezeichnet, und danach die Skala eingeteilt. Die Gradeinteilungen sind natürlich keine gleichmäfsigen, sondern entsprechen oberhalb wie unterhalb der Horizontalen den Kosinuswerten (= den wirksamen Hebelarmen) des betreffenden Winkels. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 39.)

Laboratoriumsgerätschaften aus Nickel, von Thomas T. P. Bruce Warren. Während reines Nickel von Magneten stark angezogen wird, ist das deutsche Nickel des Handels ohne jede Einwirkung auf den Magnet. Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs die Gegenwart gewisser Metalle im Nickel seine magnetischen Eigenschaften aufhebe. Verf. untersuchte Nickelschalen, Nickeltiegel, Drahtnetze und Drahtdreiecke aus Nickel, welche er als vollständig nichtmagnetisch erkannt hatte, auf Gegenwart fremder Metalle und konnte nur die Anwesenheit sehr geringer Mengen von Zinn feststellen. (Eine kleine Spur Eisen, welche gleichzeitig gefunden wurde, scheint mehr eine zufällige Verunreinigung gewesen zu sein.)

Aus der Thatsache, daſs die Tiegel beim Erhitzen leichter wurden, wurde der Verdacht nahe gelegt, daſs vielleicht Arsen oder ein andres flüssiges Metall darin enthalten war. Diese Annahme erwies sich jedoch bei der Analyse als ungerechtfertigt, und ist es nicht unwahrscheinlich, daſs bei hoher Temperatur eine Dissoziation stattfindet.

Die Drahtdreiecke und Drahtnetze wurden spröde und zerfielen nach kurzer Zeit des Gebrauches.

Die Tiegel wurden an der Auſsenseite schwarz, erhitzte man dieselben jedoch vorsichtig und wischte sie beim Abkühlen einfach ab, so war der Verlust äuſserst gering. In rauchiger Flamme dagegen blättern die Tiegel ab und bilden einen schwarzen Absatz, indem sie schnell an Gewicht verlieren. Bettet man diese Tiegel in Magnesia, so sind sie nicht den obigen Veränderungen unterworfen.

Für alkalische Schmelzprozesse sind diese Nickelschalen und Tiegel selbst dem Platin vorzuziehen. Zum Eindampfen von Wasser, welches Chlormagnesium enthält, dagegen wird der Rückstand stets mit etwas Metall verunreinigt, infolge der aus Chlormagnesium freiwerdenden Säure. (*The Chemical News.* 1887. **55.** 16.)

Zur indirekten Analyse des Chilisalpeters, von G. LUNGE. In den Fabriken bestimmt man den Gehalt des Salpeters meist nur indirekt (die Refraktion). Unter Refraktion versteht man bekanntlich die Zusammenfassung aller fremden Körper, einschlieſslich der Feuchtigkeit, ausgedrückt in Prozenten, also alles was nicht wirkliches Natriumnitrat ist, wie Chloride, Sulfate, Unlösliches, Wasser etc. In der Praxis werden fast immer nur die ebenerwähnten Gröſsen bestimmt, wobei das gefundene Chlor als Chlornatrium, die Schwefelsäure als Natriumsulfat verrechnet wird; die Summe wird von 100 abgezogen und der Rest als Prozentgehalt des Salpeters an Natriumnitrat angesehen. Zuweilen wird von den untersuchenden Chemikern nicht einmal das Unlösliche und das Sulfat berücksichtigt.

Es liegt auf der Hand, wie wenig zufriedenstellend eine solche Wertschätzung des Chilisalpeters ist, namentlich springt dieses in die Augen, wenn letzterer Kaliumnitrat enthält, und ist es daher auch hier geboten, die Salpetersäure direkt zu bestimmen. Zu diesem Zwecke empfiehlt sich das Nitrometer. Zur Erlangung genauer Resultate ist natürlich die Aufstellung des Apparates in einem vor Temperaturschwankungen geschützten Raume und sorgfältige Beobachtung der Temperatur und Druckverhältnisse unerläſslich. (*Chem. Ind.* 1886. 369.)

Zur Prüfung der Alkalibikarbonate auf Alkalimonokarbonat, von E. KUHLMANN. Im neuen chemischen Laboratorium zu Kiel wurden Versuche gemacht, um in den Alkalibikarbonaten des Handels einen Gehalt an Alkalimonokarbonat nachzuweisen. Die Versuche gingen aus von der Löslichkeit organischer Farbstoffe mit Säurecharakter in Alkalimonokarbonaten und deren Unlöslichkeit in Bikarbonaten.

Alizarin löst sich mit purpurroter Farbe in Alkalimonokarbonaten.

Da dies aber nur in konzentrierten Lösungen der Fall ist, kann Alizarin nur zur Unterscheidung von Alkalimono- und bikarbonaten dienen.

Das den Verhältnissen des Handels am besten entsprechende Reagens ist die Rosolsäure. Eine konzentrierte Lösung von reinem Natriumbikarbonat, mit einem Körnchen Rosolsäure versetzt, bleibt selbst nach viertelstündigem Stehen absolut farblos. Enthält das Bikarbonat 1—4 p. z. Monokarbonat, so tritt nach wenigen Augenblicken Rosafärbung ein. Bei einem Mehrgehalt an Monokarbonat tritt diese Färbung sofort ein und geht alsbald in Purpurrot über. Von sechs aus Apotheken und Droguenhandlungen bezogenen Salzen färbten sich drei, als Natr. bicarb. bezeichnete, sofort rosa, bald dunkler werdend; die drei andern, als Natr. bicarb. purum bezeichneten, erschienen erst nach einigen Minuten schwach rosa gefärbt, während ein frisch bereitetes und an der Luft getrocknetes Salz auch nach längerem Stehen farblos blieb. Beim Kaliumbikarbonat ist infolge der leichtern Löslichkeit desselben das Reagens empfindlicher. Als empfindliches Reagens mag das Phenolphtaleïn erwähnt sein. Schon VIELHABER (*Arch. d. Pharm.* 1878. **213.** 410), WARDER (*Americ. Chem.* 1881. March, WAGNERS *Jahrb.* 1881. S. 244 und 255) und FLÜCKIGER (*Archiv d. Pharm.* 1884. **222.** 605) weisen in ihren Arbeiten über die Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator darauf hin, daſs es ohne Einfluſs auf Bikarbonate ist, mit Monokarbonaten aber die bekannte Rotfärbung zeigt. Setzt man zu 1 ccm der von der *Ph. Germ.* vorgeschriebenen Lösung des Phenolphtaleïn einige Tropfen einer Lösung von Alkalibikarbonat (1 : 50), so tritt keine Rotfärbung auf. Deutlich wahrnehmbar wird aber diese hervorgerufen, wenn das Alkalikarbonat mehr als 0,23 p. z. Monokarbonat enthält. Diese Reaktion dürfte für die Verhältnisse des Handels wohl zu empfindlich sein. (*Archiv d. Pharm.* 1887. **225.** 72.)

2. Nahrungs- und Genuſsmittel.

Über Schwefelung der Gerste, von H. ECKENROTH. Vor einigen Wochen wurden Verf. mehrere Proben Gerste zur Untersuchung eingesandt mit der Bemerkung, dieselbe besitze einen eigentümlichen Geruch, welcher sich besonders im geschlossenen Waggon bemerkbar mache. Die chemische Untersuchung ergab, daſs betr. Gerste schweflige Säure enthielt. Es wurden ca. 100 Untersuchungen von Gerste ausgeführt; 60 p. z. der letzteren erwies sich schwefelhaltig.

Die Veranlassung zu dieser Manipulation ist ein groſser Vorrat vorjähriger Gerste, welcher durch das Schwefeln eine hochgelbe Farbe beigebracht und dann für diesjährige verkauft wird.

Ganz harmlos ist diese Schwefelung nicht: Keimversuche bewiesen, daſs über 10 p. z. Keime ausblieben.

Die chemische Untersuchung solcher Gerste ist sehr einfach und wird wie die des Hopfens ausgeführt. Man nimmt circa 50 g Gerste, übergieſst sie mit gleichen Teilen warmem Wasser, läſst $^1/_4$ Stunde stehen und filtriert den Absud in ein Kölbchen; nach Zusatz von

Zink und Salzsäure läfst sich ein Schwefelgehalt innerhalb 2—3 Minuten mittels Bleipapier leicht nachweisen. Die Reduktion unterstützt man durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Es ist notwendig, das Zink vorher auf einen Schwefelgehalt zu prüfen, da sich mehrere Proben, als „chemisch rein" bezogen, nicht ganz schwefelfrei verhielten. Fast aller Zinkstaub des Handels wurde ebenfalls schwefelhaltig gefunden. (*Chem.-Ztg.* 1887. 110.)

Zur Unterscheidung von Pferdefleisch vom Rindfleisch, von James Bell. Der Unterschied zwischen Fleisch von Pferden und andern Schlachttieren ist bekanntlich so gering, dafs eine bestimmte Unterscheidung in den wenigsten Fällen möglich ist. Es ist nun zwar jedem Analytiker, welcher sich mit Untersuchung von Nahrungsmitteln beschäftigt, bekannt, dafs der Unterschied zwischen Pferdefett und den andern gebräuchlichen Fetten ein so sehr in die Augen springender ist, dafs sich bei derartigen Fragen, ob Pferdefleisch oder Rindfleisch vorliegt, die Untersuchung auf die Eigenschaft des Fettes zu richten pflegt. Pferdefett behält nämlich auch noch in der Kälte eine gelatinöse Beschaffenheit, und ein Tröpfchen desselben auf eine Glasplatte gebracht, bleibt noch tagelang durchsichtig und bewegt sich bei der geringsten Erschütterung der Glasplatte. Diese gewifs allgemein bekannten Thatsachen finden sich merkwürdiger Weise in unsern bekannteren Werken über die Untersuchung von Nahrungsmitteln nirgends erwähnt.

James Bell hat nun gefunden, dafs sowohl das äufsere Fett des Pferdefleisches, als auch das durch Kochen mit Wasser aus demselben herausgeschaffte, die gleichen physikalischen Eigenschaften zeigt. Dasselbe hat bei 38 ° C. das spez. Gew. von 0,9084—0,9087 und bildet nach dem Abkühlen bei 21 ° C. ein klares Öl, in welchem sich auch bei niedrigen Temperaturen nur verhältnismäfsig geringere Mengen eines festen Fettes abscheiden. (*The Chemical News.* 1887. **55.** 15.)

3. Gesundheitspflege.

Ein Beitrag zur Frage der Gesundheitsschädlichkeit der Salicylsäure, von K. B. Lehmann. Verf. veranlafste zwei gesunde Münchener Arbeiter, vom 25. Nov. 1885 bis 21. Febr. 1886 täglich in einem halben Liter Bier 5 ccm einer 10prozentigen alkoholischen Salicylsäurelösung zu sich zu nehmen. Der Geschmack eines so stark salicylierten Bieres war für den Verf. mäfsig unangenehm, wurde aber von den Versuchspersonen anfangs kaum bemerkt, doch ward er ihnen nach und nach immer widerlicher, so dafs sie froh waren, als die Versuchsreihe abgeschlossen war. Während dieser Zeit kamen weder irgend welche Verdauungsstörungen, noch nervöse Symptome, wie Kopfschmerzen oder sonst irgend etwas dergleichen, zur Beobachtung, vielmehr erfreuten sich beide Personen während der ganzen Zeit des besten Wohlseins. Person A (49 Jahre alt) nahm an allen Sonn- und Feiertagen sein Bier ohne Salicylsäure und genofs also an 75 von 91 Versuchstagen der Periode 37,5 g Salicylsäure. Person B (37 Jahre alt)

setzte gleichfalls an Sonn- und Feiertagen aus, holte aber an den folgenden Werktagen das ausgefallene Quantum nach, so daſs er an diesen Tagen je 1 g Salicylsäure in 11, also in den 91 Tagen 45,5 g verzehrte.

Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, daſs 0,5 g Salicylsäure pro Tag, in reichlicher Flüssigkeit genommen, unschädlich ist, auch wenn der Genuſs monatelang fortgesetzt wird. Daſs die drei Monate hindurch ohne jeden Schaden aufgenommene Substanz im Laufe der Jahre dennoch Schädigungen hervorzubringen imstande sei, scheint dem Verf. wenig wahrscheinlich (wenn auch immerhin möglich), unsre Erfahrungen mit andern Substanzen, die in groſsen Dosen heftige Gifte sind, die wir aber in kleinen Mengen täglich ungestraft genieſsen, sprechen dagegen (Kaffee, Tabak), ebenso die Selbstversuche Kolbes. Man kann also daran festhalten, daſs eine Tagesdosis bis 0,5 g Salicylsäure für den gesunden erwachsenen Menschen als etwas ganz Unschädliches auch bei langem Fortgebrauche bezeichnet werden kann.

Wenn auch verschiedene Stimmen dafür sind, Salicylsäure in Mengen, welche nach den obigen Versuchen nicht schädlich sind, als Zusatz zum Biere zu gestatten, so glaubt Verf. dennoch, daſs dieser Zusatz nicht gestattet werden solle. Es steht uns heutzutage noch keine exakte, quantitative Methode für die Salicylsäurebestimmung zu Gebote, so daſs also die Entdeckung eines gröſseren, als des gestatteten Salicylsäuregehaltes nicht nachweisbar ist, was Veranlassung dazu werden könnte, dem Konsumenten einmal nicht unbedenkliche Mengen von Salicylsäure zuzuführen, und zweitens mittels groſser Salicylsäuredosen noch Biere verkäuflich zu erhalten, deren schlechte Zusammensetzung und daraus resultierende kurze Haltbarkeit sie sonst vom Verkaufe ausgeschlossen hätten. Die Gründe für das Verbot des Salicylsäurezusatzes, welches der Verf. aufführt, sind weniger hygieinischer als nationalökonomischer Natur. (*Arch. Hyg.* **5.** 483—88. Hygien. Inst. München. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 90.)

4. Bakteriologisches.

Zur Färbetechnik, von H. Kühne. Das Ausziehen der Farbe zum Zwecke der Differenzierung von Mikroorganismen und Geweben wurde bis jetzt vorwiegend durch Alkohol, Säuren und andre Chemikalien bewirkt, wogegen die gegenseitige Einwirkung der Farbe unter sich nach dieser Richtung hin nur wenig benutzt wurde, weil die bisher damit angestellten Versuche nicht sehr befriedigend ausgefallen waren.

Das Bestreben, bei der Färbung von Tuberkelbacillen im Gewebe die Anwendung der Säuren als Ausziehungsmittel zu vermeiden, veranlaſste Verf. eine Reihe von Anilinfarben aus der Badischen Anilinfabrik auf ihr diesbezügliches Verhalten zu untersuchen, und ist er dabei zu Resultaten gekommen, welche geeignet erscheinen, die Prinzipien dieses Verfahrens gröſserer Beachtung zu empfehlen.

Von allen untersuchten Farbstoffen zeigte sich das Fluorescin zum Ausziehen von Fuchsin, Hexamethylviolet und in Verbindung mit Eosin auch von Methylenblau am brauchbarsten. Auch Auramin ver-

hält sich ähnlich, nur läfst es das Gewebe gelb gefärbt, was bei Fluorescin nur ausnahmsweise stattfindet. Zum Ausziehen von Fuchsin ist auch Alkaliblau in alkoholischer Lösung zu verwenden, es wirkt zwar viel langsamer als Fluorescin, gibt aber eine sehr schöne Kontrastfarbe. Lichtgrün S. zieht das Fuchsin schneller aus und zeigt die Mikroorganismen rot auf grünem Grunde.

Vor der speziellen Beschreibung der Färbemethoden, in welchen das Fluorescin eine Rolle spielt, schickt Verf. noch einige Bemerkungen über die angewendeten Beizen voraus. Sie sind je nach dem Farbstoffe verschieden auszuwählen: für Fuchsin eignet sich Anilinöl — oder Thymolwasser, für Methylenblau eine 1/2—1 prozentige wässerige Lösung von Ammon. carb., für Violett dieselbe Lösung allein oder mit der Hälfte Thymolwasser versetzt. Ferner empfiehlt es sich, alle Schnitte vor dem Eintragen in die Farbe ca. 5—10 Minuten lang der Einwirkung einer konz. wässerigen Oxalsäurelösung auszusetzen, sie einige Minuten in viel Wasser auszuspülen und sie dann wieder in Alkohol zu entwässern, zu welchem Verfahren Verf. zuerst die Beobachtung brachte, dafs Typhusbacillen im Gewebe in so vorbereiteten Schnitten viel zahlreicher und besser gefärbt wurden als ohne diese vorgängige Beizung. Wendet man keine alkalische Farbstofflösung an, so müssen die Schnitte natürlich vorher sehr sorgfältig ausgewaschen werden.

Was nun die speziellen Färbemethoden selbst anbetrifft, so entfärbte Kühne im Beginne seiner Versuche die in wässeriger Farbstofflösung mit Fuchsin oder Violett gefärbten Schnitte in Fluorescin-Alkohol, spülte letzteren nach der Entfärbung in absolutem Alkohol aus und übertrug in Öl und Balsam. Die damit erzielten Resultate waren zwar recht befriedigend, indessen pafste die Methode nicht für Methylenblau, weil dieser Farbstoff durch Fluorescin-Alkohol zu leicht aus den Mikroorganismen ausgezogen wird. Auch glaubte er zu bemerken, dafs schon der absolute Alkohol allein nach derselben Richtung hin mehr oder weniger schädlich wirkt, und suchte deshalb durch Zusatz desselben Farbstoffs, mit welchem der Schnitt gefärbt war, seine Wirksamkeit auf die notwendige Entwässerung desselben zu beschränken. Die Konzentration dieser alkoholischen Farblösung wird so gewählt, dafs man noch den Schnitt auf dem Boden des Schälchens liegen sehen kann, weil sonst die Übertragung Schwierigkeiten macht. Nach 5—10 Minuten bringt man den Schnitt aus dem gefärbten Alkohol in Fluorescin-Nelkenöl, welches nun die Differenzierung je nach dem Materiale mehr oder weniger schnell besorgt. Hat man mit Methylenblau gefärbt, so bleiben die Schnitte nur so lange in diesem Öle, bis sie einen grünen durchsichtigen Thon angenommen haben, worauf sie zur definitiven Differenzierung in Eosin-Nelkenöl kommen. Auf diese Weise erzielt man eine intensive isolierte Methylenblaufärbung bei Rosafärbung des Gewebes, so dafs derartige Präparate der Gramschen Methode analoge Resultate liefern. Um die Präparate dauerhaft zu machen, überträgt man die Schnitte aus dem Nelkenöl auf einige Minuten in ein andres möglichst dünnflüssiges ätherisches Öl, wozu sich am besten Tereben,

Terpenthinöl oder japanisches Kampferöl eignen, und dann schließlich in Xylol zum Zwecke vollständiger Entölung, worauf dann in Xylol-Kanadabalsam eingeschlossen wird. Bei der direkten Übertragung aus Nelkenöl in Xylol kommt häufig Schrumpfung der Schnitte vor.

Anstatt des Nelkenöls könnte man des schwachen Geruchs wegen vorteilhaft das Eugenol verwenden, wenn es nicht über dreimal so teuer wäre als das Ol. caryoph. album, welches zwar etwas stärker als ersteres, aber keineswegs so widerwärtig als das aus Stengeln bereitete riecht. Man bereitet das Fluorescin-Nelkenöl durch feine Verreibung des Farbstoffs mit Nelkenöl in einer Reibschale, gießt das Ganze in eine Flasche und läßt absetzen. In derselben Weise wird Eosin-Nelkenöl bereitet.

Die Anwendung des Jodwassers zur Fixierung von Violett ist bei diesem Verfahren zwar nicht absolut notwendig, indessen verdirbt es auch nichts, nur ist dabei die Anwendung einer Ammoniakbeize an Stelle des Anilinölwassers zu empfehlen, weil man dann die Schnitte länger in der Farbe lassen kann, ohne Farbstoffniederschläge befürchten zu müssen. Die Schnitte werden nach der Färbung nicht in Alkohol, sondern in Wasser gut abgespült, 1—3 Min. in Jodlösung übertragen, dann in alkoholischer Violettlösung entwässert und mit Fluorescin-Nelkenöl ausgezogen.

Zur intensiven Färbung von Tuberkelbacillen im Gewebe genügt es, die Schnitte zwei Stunden lang in einer bis zur Undurchsichtigkeit konzentrierten, kalten, alkalischen wässerigen Violettlösung zu färben und dann, wie eben angegeben, weiter zu behandeln. Will man rote Grundfärbung haben, so vollendet man die Differenzierung mit Eosin-Nelkenöl. Will man sie mit Fuchsin färben, so nimmt man als Beize auf ca. 30 ° R. erwärmtes Thymolwasser, läßt die Schnitte ½—1 Stunde in der Farbe, entwässert mit Fuchsin-Alkohol und differenziert mit Fluorescin-Nelkenöl. Die andern vom Verf. nach dieser Methode gefärbten Mikroorganismen, wie Milzbrandbacillen, Kochsche Mäusebacillen, Schweinerotlaufbacillen, M. tetragenus, Septikämikokken etc., brauchten nur 5—10 Minuten in der Farbe zu bleiben, sie färbten sich sämtlich wenigstens in einem der drei angeführten Farbstoffe tadellos. Verf. war leider nicht im Besitze von gutem Materiale, um die Färbung der Rotzbacillen nach der obigen Methode zu versuchen, wozu die Arbeit von Löffler über die Ätiologie der Rotzkrankheit Anregung gab. Auch er wendete zum Ausziehen eine gelbe Farbe, das Tropäolin, an, aber mit Zusatz von Säuren, was Verf. prinzipiell vermieden hat, um die Bacillenfärbung nicht zu schädigen.

Soweit man in diesen Dingen überhaupt ein sicheres Urteil fällen kann, haben Verf. seine sehr zahlreich angestellten vergleichenden Versuche zu der Annahme geführt, daß seine oben beschriebene Methode sehr gut differenziert und die Mikroorganismen in weit größerer Anzahl färbt, als wenn man nach den bisher gebräuchlichen Methoden verfährt. [Mitteilung aus der bakteriologischen Abteilung der amtlichen Lebensmittel-Untersuchungsanstalt von Dr. Schmitt in Wiesbaden.] (*Zeitschr. f. Hygiene.* 1886. 553.)

7. Agrikulturchemie.

Was kosten augenblicklich die Nährstoffe in den Kraftfuttermitteln? von König. Zur Berechnung des Geldwertes der Handelsfuttermittel ist seit einigen Jahren unter den deutschen Versuchsstationen die Vereinbarung getroffen, Proteïn und Fett fünfmal höher zu berechnen als die stickstofffreien Extraktstoffe, also ein Wertverhältnis von 5 : 5 : 1 zu Grunde zu legen.

Indem Verf. letzteres beibehält und die Summe der Futterwerteinheiten (nämlich Proteïn-Gehalt mal 5 und Fett mal 5 und stickstofffreie Extraktstoffe mal 1 mit den Engros-Marktpreisen) pro 100 kg loco Münster vergleicht, d. h. mit ersteren in letztere dividiert, erhält er folgende Preise für die Futterwerteinheit in den üblichen Handelsfuttermitteln:

Futtermittel	Chemische Zusammensetzung						Summe d. Futterwerteinheiten per 100 kg	Mittlerer Marktpreis per 100 kg	1 Futterwerteinheit kostet Pf.
	p.z. Wasser	p.z. Proteïn	p.z. Fett	p.z. Stickstoff-fr. Extraktst.	p.z. Holzfaser	p.z. Asche			
Weizengrandkleie	12,1	14,1	4,2	58,2	7,3	4,1	149,7	10,—	6,7
Weizenschalenkleie	13,6	13,6	3,4	54,8	8,9	5,7	139,8	9,—	6,4
Reismehl Nr. II	10,5	10,9	9,9	46,9	11,9	9,9	150,9	9,—	6,0
Roggenkleie	15,2	14,5	3,2	59,5	6,0	4,6	148,0	9,50	6,4
Rapskuchen	11,2	31,1	9,9	29,2	11,2	7,4	234,2	12,50	5,3
Erdnufskuchen (mittlere Qualität)	11,2	45,5	7,5	25,6	5,6	4,6	290,6	13,50	4,6
Palmkernkuchen	10,4	16,3	10,5	37,5	21,4	3,9	171,5	11,—	6,4
Kokosnufskuchen	9,3	20,0	11,4	39,8	13,9	5,6	196,8	13,—	6,6
Leinkuchen	12,5	30,0	10,0	29,5	9,8	8,2	229,5	18,25	8,0
Baumwollesamenkuchen (beste S.)	11,2	46,5	13,5	16,3	5,0	7,5	316,3	14,75	4,7
Sesamkuchen	11,1	36,5	12,5	21,9	8,1	9,9	266,9	12,25	4,6
Fleischfuttermehl	10,6	72,5	13,3	0,6	—	3,8	425,6	27,—	6,4
Hafer	12,4	10,4	5,2	58,8	11,2	3,0	136,8	14,—	10,2
Roggen	15,1	11,5	1,8	67,8	2,0	1,8	134,3	12,75	9,5
Futtergerste	13,8	11,1	2,2	64,9	5,3	2,7	131,3	12,—	9,1

Neuerdings wird nun vielfach geltend gemacht, dafs man nach den jetzigen Marktpreisen dem Proteïn und Fett nicht mehr den fünffachen Wert der stickstofffreien Extraktstoffe beilegen darf, dafs dieses Verhältnis zu hoch ist. Auch sind die stickstofffreien Extraktstoffe durch eine Reihe neuerer Versuche in ihr altes Recht eingesetzt worden, nämlich als fettbildend zu gelten. Dafs die stickstofffreien Extraktstoffe bei den Pflanzenfressern und Omnivoren das Material zur Fettbildung liefern, war eigentlich nie bestritten, aber die neueren Versuche haben ergeben, dafs auch der Fleischfresser aus den stickstofffreien Extraktstoffen (Kohlehydraten) Fett zu bilden und anzusetzen imstande ist. Dadurch erlangen dieselben für Fütterungszwecke einen höheren Wert, und hat sich auch durch eine Berechnungsweise, die hier nicht näher mitgeteilt werden kann, ein wesentlich niedrigeres

Wertverhältnis zwischen Proteïn : Fett : stickstofffreie Extraktstoffe, nämlich rund wie 3 : 2 : 1, herausgestellt. Legt man dieses Wertverhältnis zu Grunde, d. h. multipliziert man den Proteïngehalt der aufgeführten Futtermittel mit 3, den des Fettes mit 2 und den der stickstofffreien Extraktstoffe mit 1, addiert diese Summe und dividiert mit derselben in die Marktpreise, so erhält man für die Futterwerteinheit folgende Preise:

Futtermittel	Chemische Zusammensetzung p.z. Wasser	p.z. Proteïn	p.z. Fett	p.z. Stickstoff-fr. Extraktst.	p.z. Holzfaser	p.z. Asche	Summe d. Futterwerteinheiten per 100 kg	Mittlerer Marktpreis per 100 kg	1 Futterwerteinheit kostet Pf.
Weizengrandkleie	12,1	14,1	4,2	58,2	7,3	4,1	108,9	10,—	9,2
Weizenschalenkleie	13,6	13,6	3,4	54,8	8,9	5,7	102,4	9,—	8,8
Reismehl Nr. II	10,5	10,9	9,9	46,9	11,9	9,9	99,4	9,—	9,1
Roggenkleie	15,2	14,5	3,2	59,5	6,0	4,6	109,4	9,50	8,7
Rapskuchen	11,2	31,1	9,9	29,2	11,2	7,4	142,8	12,50	8,8
Erdnufskuchen (mittlere Qualität)	11,2	45,5	7,5	25,6	5,6	4,7	177,1	13,50	7,6
Palmkernkuchen	10,4	16,3	10,5	37,5	21,4	3,9	107,4	11,—	10,2
Kokosnufskuchen	9,3	20,0	11,4	39,8	13,9	5,6	122,6	13,—	10,6
Leinkuchen	12,5	30,0	10,0	29,5	9,8	8,2	139,5	18,25	13,1
Baumwollesamenkuchen (beste S.)	11,2	46,5	13,5	16,3	5,0	7,5	182,8	14,75	8,1
Sesamkuchen	11,1	36,5	12,5	21,9	8,1	9,9	156,4	12,25	7,8
Fleischfuttermehl	10,6	72,5	13,3	0,6	—	3,8	244,7	27,—	11,0
Hafer	12,4	10,4	5,2	58,8	11,2	3,0	100,4	14,—	13,9
Roggen	15,1	11,5	1,8	67,8	2,0	1,8	105,9	12,75	12,0
Futtergerste	13,8	11,1	2,2	64,9	5,3	2,7	102,6	12,—	11,7

Nach den beiden Tabellen, mag man also dem Proteïn und Fett einen höheren oder geringeren Wert beilegen, stellen sich augenblicklich für gewöhnliche Fütterungszwecke Erdnufskuchen, Sesamkuchen und Baumwollesamenkuchen am preiswürdigsten.

Am teuersten für die Fütterung ist der Hafer; er ist für den Zweck wesentlich teurer als der Roggen. Es ist jedoch wiederholt darauf hingewiesen, dafs der Hafer ein spezifisches Pferdefutter bildet, dafs es für ihn bei Pferden kaum ein Ersatzfuttermittel gibt, als solches ist am meisten Mais- und Erdnufskuchenschrot in Gebrauch. Neuerdings werden auch die getrockneten Biertreber als Pferdefutter vielfach angepriesen. Dieselben enthalten im Mittel mehrerer hiesiger Analysen:

Wasser	10,50 p. z.	Stickstofff. Extraktst.	35,19 p. z.
Proteïn	24,43 p. z.	Holzfaser	16,47 p. z.
Fett (Ätherextrakt)	8,15 p. z.	Asche	5,26 p. z.

Wenn man zwischen Proteïn, Fett und stickstofffreien Extraktstoffen ein Wertverhältnis von 5 : 5 : 1 zu Grunde legt, so enthalten 100 kg getrocknete Biertreber 198,1 Futterwerteinheiten, wenn man dagegen ein Wertverhältnis von 3 : 2 : 1 annimmt, so berechnen sich 124,8 Futterwerteinheiten. Verf. sind die augenblicklichen Marktpreise der trockenen Biertreber bis jetzt nicht zugänglich geworden, jedoch

kann jeder durch Division mit obigen Futterwerteinheiten in den örtlichen Marktpreis leicht berechnen, wie hoch sich der Preis der Futterwerteinheit stellt, und ob die getrockneten Biertreber den andern Futtermitteln gegenüber preiswürdig sind. Jedenfalls wird man sich bei den hohen Haferpreisen vielfach nach derartigen Ersatzfuttermitteln für Pferde umsehen. — Wie in früheren Jahren, so wird auch jetzt von den Landwirten vielfach die Frage aufgeworfen, ob es bei den billigen Roggenpreisen nicht zweckmäſsig ist, den Roggen zu verfüttern, dagegen kein Handelsfuttermittel einzukaufen. Verf. bemerkt jedoch, daſs sich die Ölkuchen, Kleien und Reismehl durchweg noch um $^1/_3$—$^1/_4$ billiger für gewöhnliche Fütterungszwecke herausstellen, als Roggen. Es empfiehlt sich daher noch immer, den Roggen zu verkaufen und dafür diese Futtermittel wieder einzukaufen. Freilich stehen die Kleien augenblicklich gegenüber dem Getreide verhältnismäſsig hoch im Preise.

Nach vorstehenden Zahlen kostet, wenn man ein Wertverhältnis von 5 : 5 : 1 zu Grunde legt, unter Ausschluſs der Futtermittel Nr. 9, 13, 14 und 15 im Mittel der übrigen:
1 kg Proteïn 30 Pf., 1 kg Fett 30 Pf., 1 kg stickstofffreie Extraktst. 6 Pf.

Dagegen stellt sich bei einem Wertverhältnis von 3 : 2 : 1 der gegenwärtige Preis pro 1 kg wie folgt:
Proteïn 27 Pf., Fett 18 Pf., stickstofffreie Extraktstoffe 9 Pf.

Welches Wertverhältnis der Landwirt zu Grunde legen will, hängt wesentlich von seinen wirtschaftlichen Verhältnissen ab. Legt er nur Wert darauf, in den Kraftfuttermitteln Proteïn und Fett zu erhalten, so wird er zweckmäſsig mit dem Wertverhältnis rechnen. Haben aber auch die stickstofffreien Extraktstoffe für seine wirtschaftlichen Verhältnisse Bedeutung, so wird es richtiger für ihn sein, das letztere Wertverhältnis anzuwenden. Jedenfalls läſst sich mit Hilfe dieser Zahlen in einfacher Weise die Preiswürdigkeit des einen oder andren Futtermittels berechnen. (*Ldw. Z. f. Westf. u. Lippe. Ind.-Bl.* 1886. 412.)

Kleine Mitteilungen.

Norddeutsches Bier auf der Hoftafel zu München. Bei der Anwesenheit des Prinz-Regenten von Bayern in Dresden fand das von der Societätsbrauerei zum Waldschlöſschen daselbst gebraute Kronenbier die Anerkennung des Prinz-Regenten in hohem Maſse, und gab Höchstderselbe, wie aus Dresden gemeldet wird, vor seiner Abreise Auftrag, ihm 50 Flaschen Kronenbier nach München zu senden. Der Extrazug, welcher den Prinz-Regenten nach München heimführte, beförderte auch das bestellte Kronenbier nach der bayerischen Hauptstadt.

Das Kronenbier ist nach „Münchener Art“ gebraut. Die ihm gewordene Anerkennung liefert den schlagenden Beweis, daſs Norddeutschland Bier braut, welches den in München gebrauten nicht nachsteht. (*Nordd. Br.-Ztg.* 1887. 27.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 10. VII. Jahrgang. 12. März 1887.

Vereinsnachrichten.

Infolge einer Anregung auf der letzten Generalversammlung des Vereins analytischer Chemiker hat der Vorstand sich bemüht im Interesse der Vereinsmitglieder mit einer Unfallversicherungsgesellschaft einen Vertrag abzuschliefsen, welcher den Mitgliedern nicht unerhebliche Vorteile bietet und gleichzeitig berufen ist, der Spar- und Unterstützungskasse des Vereins fortlaufend kleine Beträge zuzuführen.

Indem wir den Vertrag zur Kenntnis unsrer Mitglieder bringen, bitten wir um eine recht zahlreiche Beteiligung an dieser für die Zukunft des Vereins wichtigen Angelegenheit.

C. SCHMITT, Präsident. J. SKALWEIT, Geschäftsführer.

Vertrag.

Zwischen dem Verein analytischer Chemiker, vertreten durch Herrn Dr. SKALWEIT in Hannover,

und

der Schlesischen Lebensversicherungs-Aktien-Gesellschaft in Breslau ist nachfolgender Vertrag abgeschlossen worden:

§ 1.

Die Schlesische Lebensversicherungs-Aktien-Gesellschaft zu Breslau gewährt dem Verein beziehentlich dessen Mitgliedern folgende Vorteile für Versicherungen gegen körperliche Unfälle, welche sie bei ihr auf Grund dieses Vertrages abschliefsen werden.

1. Die Schlesische Lebensversicherungs-Aktien-Gesellschaft erhebt für Ausfertigung der Policen aufser den Prämien und gesetzlichen Stempelkosten keinerlei weitere Gebühren.

2. Die Gesellschaft bewilligt der Vereinskasse eine Bonifikation von 5 p. z. der für Versicherungen von Vereinsmitgliedern bei ihr eingehenden Prämien unter der Bedingung, dafs diese Prämien direkt und frankiert bei ihr zur Einzahlung kommen.

Diese Bonifikationen werden der Vereinskasse von den Prämien, welche von Versicherten des Vereins bei der Gesellschaft im Laufe eines Vierteljahres eingehen, innerhalb des auf das betreffende Vierteljahr folgenden Monates gutgeschrieben, mit 3 p. z. vom Quartalsabschluſs ab verzinst, und die also sich ergebenden Beträge für die Spar- und Unterstützungskasse des Vereins analytischer Chemiker angesammelt. – Die angesammelten Fonds sind und bleiben Eigentum des Vereins analytischer Chemiker, und können Auszahlungen aus diesen Fonds nur auf Anweisung von Mitgliedern des Vereins geleistet werden, welche von dem Vereine zu diesen Verfügungen als berechtigt bezeichnet und bevollmächtigt werden.

In jeder für die Verbandsmitglieder auszufertigenden Police ist Vermerk zu nehmen, daſs die Versicherung nach Maſsgabe des gegenwärtigen Vertrages abgeschlossen ist.

§ 2.

Die in § 1 bezeichneten Vorteile kommen auch den nächsten Familienangehörigen der Vereinsmitglieder, als: Kindern und Ehegatten zu, wenn dieselben Versicherungen gegen körperliche Unfälle bei der Gesellschaft nehmen sollten.

§ 3.

Scheidet ein nach diesem Vertrage versichertes Mitglied aus dem Verein aus, so finden auf dessen Versicherung die Bestimmungen dieses Vertrages so lange Anwendung, als dasselbe durch Frankoeinsendung seiner Prämien den Willen bekundet, die daraus entspringenden Vorteile dem Verein ferner zuzuwenden, ohne für sich Rechte zu begründen. Soll diese Zuwendung von dem Vereine nicht ferner in Anspruch genommen werden, so ist von dem Vereinsvorstande an den Versicherten und die Schlesische Lebensversicherungs-Aktien-Gesellschaft hiervon Anzeige zu machen, und hat letztere sich hiernach unweigerlich zu richten.

§ 4.

Der Verein analytischer Chemiker verpflichtet sich dagegen die Versicherung seiner Mitglieder gegen körperliche Unfälle bei der Schlesischen Lebensversicherungs-Aktien-Gesellschaft in Breslau möglichst zu fördern und zu empfehlen, und wird der Vorstand des Vereins der Schlesischen Lebensversicherungs-Aktien-Gesellschaft alljährlich eine, auf dem laufenden gehaltene Liste der Vereinsmitglieder zustellen, damit seitens der Direktion der Schlesischen Lebensversicherungs-Aktien-Gesellschaft deren Agenten und Vertreter in die Lage versetzt werden können, die in ihren resp. Agenturbezirken wohnenden Vereinsmitglieder zur Versicherung einzuladen und anzuregen.

§ 5.

Dieser Vertrag bleibt bis zum 1. Januar 1897 in Kraft und gilt, falls bis sechs Monate vor Ablauf von keinem der beiden Teile eine schriftliche Kündigung erfolgte, auf einen weiteren Zeitraum von fünf Jahren verlängert.

Dieser Vertrag ist doppelt ausgefertigt, auf Kosten der Schlesischen Lebensversicherungs-Aktien-Gesellschaft mit dem gesetzlichen Stempel versehen, und jedem der beiden Kontrahenten ein Exemplar zugestellt worden.

Breslau, den 16. Febr. 1887. Hannover, den 16. Febr. 1887.

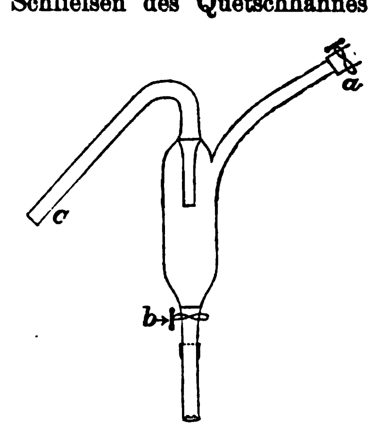
Schlesische Lebensversicherungs-Aktien-Gesellschaft. Dr. SKALWEIT.

Der General-Direktor RÜDIGER.

Original-Abhandlungen.

Eine neue Hebereinrichtung.

Durch geringes Saugen bei *a* und Schliefsen des Quetschhahnes wird die in den Seitenröhren und in dem bauchförmig erweiterten Teile des Hebers vorhandene Luftmenge leicht entfernt, und sofort steigt dann die Flüssigkeit aus dem Rohre *c* in den luftverdünnten Raum, um dann beim Öffnen des Quetschhahnes *b* wie bei jedem andren Heber abzufliefsen. Die aufserordentliche Leichtigkeit, mit der der Heber in Gang gesetzt werden kann, schliefst ein etwaiges Einschlucken der Flüssigkeit aus, so dafs sich der von mir konstruierte Heber besonders für solche Flüssigkeiten eignen würde, deren Einschlucken gefährdend ist.



Der Heber ist in allen Gröfsen bei H. SCHMIDT, Breslau, Ring 30, zu haben.

Breslau, im Februar 1887. AD. JOLLES.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Aufschliefsung des Chromeisensteins. ED. DONATH in Leoben empfiehlt zur Aufschliefsung dieses Minerals behufs der Chromgehaltsbestimmung oder der näheren Analyse das Baryumsuperoxyd. 1 Gewichtsteil des feinstzerriebenen Chromeisensteins wird mit der fünffachen Menge von

Baryumsuperoxyd aufs innigste durch weiteres Zerreiben gemischt und die Mischung im Platintiegel mittels des einfachen Bunsenbrenners durch ½ Stunde geglüht. Die Aufschliefsung gelingt übrigens, wie Versuche mit Chromiten von KRAUBATH und aus Griechenland gezeigt haben, selbst bei Anwendung eines Porzellantiegels. Die geglühte, halbgeschmolzene oder gesinterte Masse bringt man samt Tiegel in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, wobei sie sich nach mehreren Stunden schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig auflöst. Das Chrom ist in der Lösung meistens vollständig als Chromsäure enthalten, nur bei Anwendung besonders hoher Temperatur im Platintiegel teilweise als Chromoxyd. Aus der erhaltenen Lösung fällt man zunächst durch einen möglichst geringen Überschufs von Schwefelsäure den gelösten Baryt heraus, neutralisiert die vom Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und läfst sie nun in eine heifse noch mit etwas Natriumkarbonat versetzte Chamäleonlösung einfliefsen, wobei sämtliche Oxyde bis auf vorhandenes Chromoxyd herausfallen, das hierbei sofort in lösliches Alkalichromat überführt wird. Den Überschufs von Chamäleon zersetzt man mit einigen Tropfen Ferrosulfatlösung und erhält nun beim Filtrieren sämtliches Chrom als Chromat in Lösung, in welcher es in bekannter Weise volumetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt werden kann. Der Weg zur näheren Analyse des Chromeisensteins bei der Aufschliefsung mit Baryumsuperoxyd ergibt sich von selbst. Auch zur Aufschliefsung andrer chromhaltiger Mineralien und Schlacken erwies sich das Baryumsuperoxyd besonders geeignet. (*Dingl. Polyt. Journ.* **263.** 245.) DTH.

Über die Wertbestimmung der vulkanisierten Kautschukfabrikate berichtet ED. DONATH in Leoben. Dieselben seien nicht als chemische Verbindungen von Kautschuksubstanz mit Schwefel im gewöhnlichen Sinne anzusehen, sondern als eine Art Legierung (Verbindung nach unbestimmten Gewichtsverhältnissen) aufzufassen, wofür namentlich der Umstand spreche, dafs die Vulkanisierung auch durch Schwefelmetalle allein bewerkstelligt werden könne. Ein Hauptmoment der Qualitätsverminderung sei der zu hohe Schwefelgehalt, mindestens 5 p. z. der Fabrikate, während schon 2 p. z. für die Vulkanisierung ausreichend zu sein scheinen. Schon dadurch werden die mechanischen Eigenschaften der Fabrikate nachteilig verändert, vielleicht aber auch durch den späteren Übergang des amorphen Schwefels in eine der kristallinischen Formen. DONATH stellt für den Wert eines vulkanisierten Kautschukfabrikates folgende Formel auf: $W = \frac{100 - (S + B)}{S}$, in welcher S den Schwefelgehalt und B die Menge der fremden Beimengungen (anorganischer und organischer Natur) in Prozenten bezeichnen. Die Bestimmung des spez. Gewichtes sei nicht ausreichend, da ganz vorzügliche, z. B. mit Zinnober vulkanisierte Fabrikate bei geringerem Gehalte an letzterem ein bedeutend höheres spez. Gewicht besitzen, als solche schlechte mit einem viel gröfseren Zusatz von Kreide etc. erzeugten Produkte. Den

Schwefel bestimmt der Verfasser nach der etwas modifizierten Methode von ESCHKA (*Österr. Zeitschr.* 1874. S. 111) zur Schwefelbestimmung in Brennmaterialien; Zinnober wird durch Auflösen der geraspelten Probe in kochender Salpetersäure, Dekantation des Rückstandes zuerst mit Salpetersäure, dann Wasser und Alkohol, und Wägen in einem Schälchen bestimmt; Schwefelantimon nach der unwesentlich modifizierten Methode UNGERS (*Repertorium der analytischen Chemie.* 1885. 5. 212) durch Schmelzen der gefeilten Probe mit krist. Schwefelnatrium, Ausziehen der kohligen Schmelze mit heifsem Wasser, Zersetzen mit Salzsäure und Überführung des herausgefallenen Schwefelantimons behufs Wägung in Sb_2O_4. Die andern Mineralsubstanzen werden durch Befeuchten der geraspelten oder feinst zerschnittenen, gewogenen Probe mit Ammoniumnitrat, portionenweises Eintragen (nach dem Trocknen) in einen zum Glühen gebrachten Porzellantiegel und schliefslich völlige Verbrennung bestimmt. Ihre Menge beträgt bis über 70 p. z., so dafs mitunter nach der Veraschung die einzelnen Stückchen ihre Form beibehalten.

Die mit Schwefelmetallen (Zinnober und Schwefelantimon) vulkanisierten Kautschukfabrikate scheinen von besserer Qualität zu sein, als die mit Schwefel vulkanisierten; zu ihrer Konservierung ist die möglichst vollständige Abschliefsung von Luft und Licht bei der Aufbewahrung notwendig. Die Abhandlung enthält aufserdem eine Zusammenstellung sämtlicher über die Untersuchung des vulkanisierten Kautschuks veröffentlichten Mitteilungen. (*Ztschr. f. d. chem. Ind.* 1887. 76.) DTH.

Über einige empfindliche Reagenzien zum Nachweise minimaler Mengen aktiven Sauerstoffs und die Aktivierung des Sauerstoffs im Papierblatte, von C. WURSTER. Das Dimethyl und das Tetramethylparaphenylendiamin zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln in Farbstoffe übergehen, und durch die Widerstandsfähigkeit gegen alle andern Einflüsse, aufser gegen den aktiven Sauerstoff.

Die Körper sind unzersetzt destillierbar, werden weder durch Säuren, noch Alkalien, noch Reduktionsmittel verändert, lassen sich aus der konzentrierten alkalischen Lösung mit Äther ausschütteln und so in den geringsten Mengen wieder gewinnen, sind auch in fester Form ziemlich haltbar.

Während das Dimethylparaphenylendiamin für das Studium der Oxydation und Reduktion im Tier- und Pflanzenkörper geeignet erscheint, gelingt es mit dem noch empfindlicheren Tetramethylparaphenylendiamin ein Reagenspapier herzustellen, welches die geringste Spur aktiven Sauerstoffs im freien Zustande oder in Verbindungen nachzuweisen gestattet. Beide Reagenzien dürften auch für die chemische Analyse schätzbare Hilfsmittel werden.

Das Tetramethylparaphenylendiamin geht in neutraler oder essigsaurer Lösung durch alle Oxydationsmittel in entsprechender Verdünnung in einen intensiv blauvioletten Farbstoff über, bei weiterer Oxydation geht die Farbe durch rotviolett in rot über, bei noch weiterer

Oxydation entsteht eine farblose Verbindung, die nicht mehr farbstoffbildend und nicht leicht zu charakterisieren ist.

Das Tetramethylparaphenylendiamin, besonders in Form eines Reagenspapieres, bildet ein sehr empfindliches Reagens auf aktiven Sauerstoff oder Körper, welche aktiven Sauerstoff zu entwickeln oder Sauerstoff zu aktivieren imstande sind.

Die Reaktion ist so empfindlich, daſs die Hoffnung SCHOENBEINS, bei jeder Oxydation aktiven Sauerstoff nachweisen zu können, sich zu erfüllen scheint.

Es gelingt nicht nur die Anwesenheit aktiven Sauerstoffs in der Luft, in der Nähe von Flammen, in den Pflanzensäften zu zeigen, sondern sogar auf der menschlichen Haut aktiven Sauerstoff nachzuweisen.[1]

Die Empfindlichkeit dieser beiden Reagenspapiere läſst sich am besten mit unserm gewöhnlichen Schreibpapieren demonstrieren.

Bekanntlich vergilben die Papiere der neueren Zeit rasch im Lichte; die holzstoffhaltigen Papiere verbräunen in kürzester Frist im direkten Sonnenlichte. Diese Farbstoffbildung, die mit einer Aktivierung des Sauerstoffs verknüpft ist, wird bedingt durch das Vorhandensein des zum Leimen des Papieres benutzten Kolophoniums, welches im Papier in feinster Verteilung als freies Harz vorhanden ist und wie das Terpentin wirkt. Das Tetramethylparaphenylendiaminpapier, mit Wasser befeuchtet und zwischen mit Harz geleimtem Papiere gepreſst, färbt das Papier in wenigen Minuten blauviolett, während ein harzfreies Papier, wie das mit tierischem Leim überzogene, sich kaum färbt. Der Holzschliff, welcher noch die gesamten, in Wasser unlöslichen Teile des Holzes enthält, wirkt besonders im Sonnenlichte stark oxydierend auf die Bestandteile des Papieres ein. Viele Körper färben dieses geschliffene Holz oder das Papier, welches solches enthält, besonders das Anilin, die Sulfanilsäure, das Metaphenylendiamin, Phloroglucin u. s. w.

Das Dimethylparaphenylendiaminpapier scheint ein sehr geeignetes Reagens darzustellen, um solch holzstoffhaltiges Papier, welches zu Büchern nicht verwendet werden sollte, wie dies vor kurzem WIESSNER ausgeführt, zu erkennen und den Prozentgehalt eines Papieres an Holzstoff annähernd zu bestimmen, was bis jetzt nicht möglich war. Preſst man das befeuchtete Dimethylparaphenylendiaminpapier zwischen ein holzschliffhaltiges Blatt, so färbt sich dieses tieffuchsinrot. Das nur harzhaltige Papier färbt das Diderivat nur zart rosa.

Noch gröſser sind die Unterschiede, wenn man die Reaktion mit gewogenen Papierstreifen in Probierröhren vornimmt und einige Tropfen Essigsäure oder Thonerdesulfat zusetzt, wobei nach kurzer Zeit bei Anwesenheit einiger Stückchen Dimethylparaphenylendiaminpapier die holzstoffhaltigen Papiere sich fuchsinrot färben und so kolorimetrisch die Menge des geschliffenen Holzes erkennen lassen. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **19.** 3195.)

---

[1] THEODOR SCHUCHARDT in Görlitz wird die Reagenspapiere in den Handel bringen.

Einige neue Glasapparate, von Greiner und Friedrichs.
1. Doppeltwirkende Wasch- und Absorptionsflasche mit Ventil. Die in Fig. 1 und 2 dargestellte doppeltwirkende Waschflasche unterscheidet sich von ähnlichen Konstruktionen im wesentlichen dadurch, dafs die in dem inneren kleineren Waschgefäfschen *b* befindliche Flüssigkeit nicht dauernd von der in dem äufseren grofsen Gefäfse befindlichen Hauptmenge der Waschflüssigkeit abgeschlossen bleibt, sondern infolge der Wirksamkeit des Ventils *V* bei jeder Unterbrechung des Gasstromes mit letzterer gemischt wird. Hierdurch verbraucht sich die Flüssigkeit in *b* bei weitem nicht so rasch, wie bei andern Konstruktionen, sondern sie wird erst mit der Flüssigkeit in dem äufseren Gefäfs zusammen unwirksam.

Fig. 1 zeigt den Apparat aufser Thätigkeit, die Flüssigkeit steht dann sowohl im äufseren Gefäfs als auch in dem engsten Rohre *a* gleich hoch, das Ventil *V* schwimmt oben und *b* steht mit dem äufseren Hauptraume der Waschflasche durch die untere Öffnung von *a* und dessen Seitenöffnungen in Kommunikation. Wird nun der Apparat in Thätigkeit gesetzt, so gelangt er in den durch Fig. 2 dargestellten

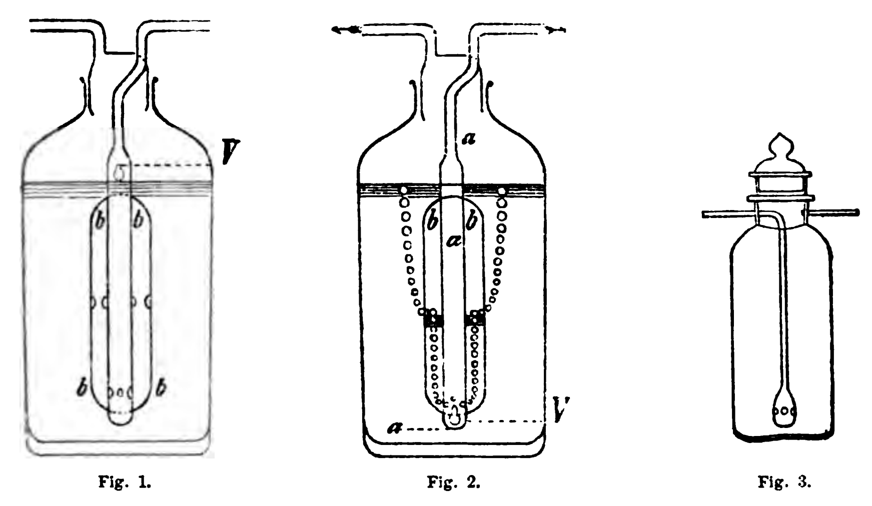


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Zustand, *d*, *h*. Das Gas dringt durch *a* ein, treibt die darin vorhandene Flüssigkeit nach unten, damit sinkt auch *V* und schliefst die Öffnung von *a*, das Gas tritt nun durch die unten in *a* angebrachten Seitenöffnungen nach *b* und aus diesen wieder durch die seitlichen Öffnungen in halber Höhe nach dem äufseren Gefäfs, so dafs es zwei Flüssigkeitsschichten zu passieren hat. Wird der in *a* eintretende Gasstrom abgestellt, so hebt sich das Ventil *V* und die Kommunikation der beiden Abteilungen ist wieder wie in Fig. 1 hergestellt.

2. Waschflasche, respektive Absorptionsapparat, zur Beschickung mit festen oder flüssigen und festen Absorptionsmitteln.

Der Apparat, welcher in Fig. 3 veranschaulicht ist, besteht a

drei ineinander luftdicht eingeschliffenen Teilen, einer äufseren Flasche mit zwei im Hals angeschmolzenen Röhren zur Ab- und Zuleitung des Gases, einem Hals, in dem das unten verdickte, rechtwinkelig gebogene Einleitungsrohr eingeschmolzen und der an der gegenüberliegenden Seite mit einer dem Gasableitungsrohre der äufseren Flasche entsprechenden Durchbohrung versehen ist, und endlich einem diesen Hals verschliefsenden Stopfen. Letzterer dient dazu, nachdem der Hals mit Einleitungsrohr eingesetzt ist, Stückchen von Chlorcalcium, Bimssteinstückchen oder Glasperlen, die mit einer Absorptionsflüssigkeit getränkt sind, einzufüllen. Durch Drehung des Halses kann die Verbindung des Apparates mit dem Gaszuleitungsrohr jederzeit leicht unterbrochen oder wiederhergestellt werden.

3. Glashähne mit schräger Bohrung.

Dieselben haben den Zweck, die bei den gewöhnlichen Glashähnen leicht eintretenden Rillenbildungen zwischen Hülse und Hahnschlüssel zu vermeiden und gewähren aufserdem einen sehr sicheren

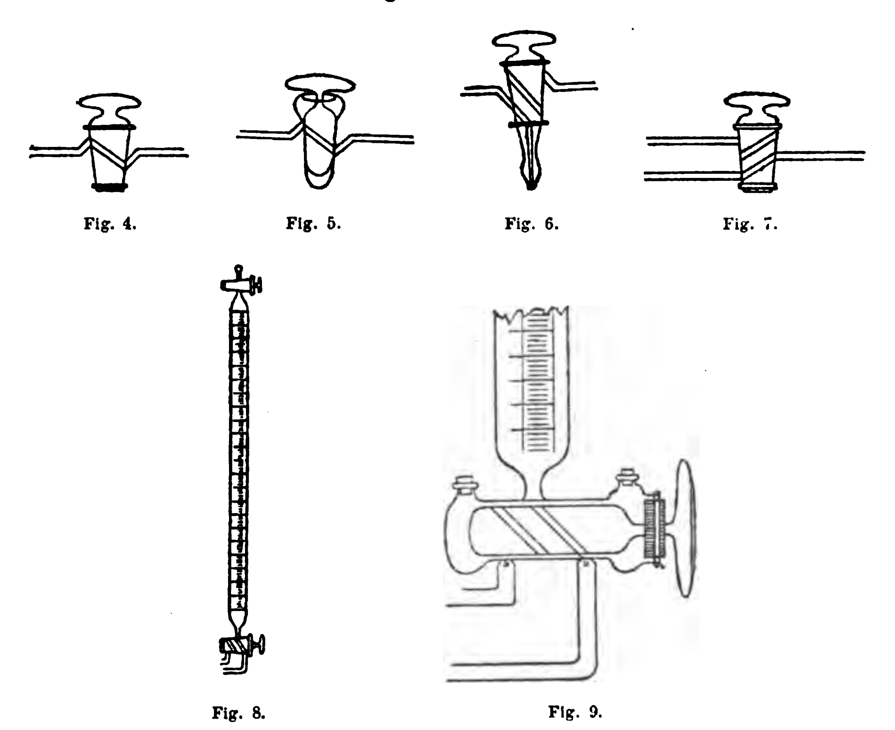


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

Fig. 8. Fig. 9.

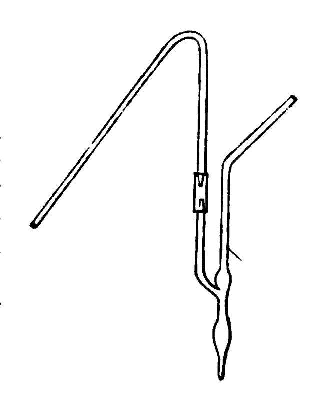
Schlufs, weil bei den einfachen Hähnen eine Drehung um 180° aus der Schlufslage in die Öffnungsstellung und bei den Zweiweghähnen eine Drehung um 180° aus der einen Verbindungsstellung in die andre, eine Drehung um 90° aus der Schlufsstellung in jede Verbindungsstellung nötig ist.

Die Figuren lassen hiernach die Einrichtung ohne weitere Er-

klärung erkennen. Fig. 4 ist ein einfacher Verbindungshahn, Fig. 5 ein eben solcher mit Quecksilberdichtung. In den Fig. 6 und 7 sind Zweiweghähne dargestellt. Fig. 8 zeigt eine HEMPELsche Gasbürette, an welcher ein solcher Zweiweghahn angebracht ist. In Fig. 9 ist der untere Teil derselben in etwas gröfserem Mafsstabe mit Quecksilberdichtung dargestellt.

Diese Hähne lassen sich natürlich noch an sehr vielen Apparaten mit Vorteil anbringen. (*Zeitschr. f. anal. Chemie.* 1887. 48.)

Neuer Heber, von BRILKA. Der untenstehend abgebildete Heber ist nach dem Prinzip des Injektors konstruiert. Bläst man oben in das Injektorstück des Hebers, so wird die unten entweichende Luft in dem Schenkelrohr, dessen längerer Schenkel in die Flüssigkeit taucht, eine Luftverdünnung bewirken. Infolge hiervon steigt die Flüssigkeit in dem Schenkelrohr empor, um dann dauernd wie bei jedem anderen Heber abzufliefsen. Der Heber wird also durch Anblasen in Thätigkeit gesetzt. Da hierbei ein Einschlucken der Flüssigkeit gänzlich ausgeschlossen ist, so eignet sich dieser sehr leicht funktionierende Heber besonders auch für Säuren, Laugen, Petroleum etc. (*Chem. Zeitung.* 1887. 137.)



Neue Methode zur Bestimmung des Tannins, von VILLON. Unter den 32 Tannin-Bestimmungsmethoden sind nur 3, welche befriedigende, für die Industrie brauchbare Resultate geben, nämlich die HAMMERsche, welche auf der Bestimmung des spezifischen Gewichts vor und nach der Behandlung mit Hautpulver beruht, die MÜNTZsche, welche eine Modifikation der HAMMERschen Methode darstellt, und die Permanganatmethode LÖWENTHALS.

Statt des Hautpulvers kann man auch Bleiacetat anwenden, welches die Eigenschaften hat, Tannin zu fällen, dagegen die Gallussäure- ähnlichen Verbindungen nicht.

LIEBIG und STRECKER haben zuerst darauf aufmerksam gemacht, dafs eine Lösung von Bleiacetat mit Gerbsäure einen gelben Niederschlag hervorruft. Hierauf gründete STEIN im Jahre 1857 seine Tanninbestimmungsmethode, indem er Tannin in kochender Lösung mit einem Überschufs von Bleiacetat fällte und unter der Annahme, dafs der getrocknete Niederschlag nach dem Verbrennen 64 p. z. Bleioxyd hinterläfst, das gefällte Tannin berechnet.

Als VILLON diese Versuche wiederholte, fand er, dafs der Gerbsäurebleiniederschlag je nach den Fällungsbedingungen in seiner Zusammensetzung sich ändert. So erhält man bei Einwirkung gleicher Volumina von 10 prozentigen Lösungen in der Kälte einen Niederschläg mit 49 p. z. Bleioxyd, in der Siedehitze einen solchen mit

58 p. z. Ebenso übt die Konzentration der Lösungen einen erheblichen Einfluſs auf die Zusammensetzung des Niederschlages.

Achtet man jedoch darauf, daſs das zur Fällung verwendete Bleiacetat die 3—5fache Gewichtsmenge des auszufällenden Tannins beträgt, so hat der Niederschlag, dessen Bildung durch die Gegenwart einer kleinen Menge essigsauren Natrons begünstigt wird, eine konstante Zusammensetzung.

Zur Ausführung bereitet man die Tanninlösung mit ungefähr 2 g Tannin in 100 ccm und löst 100 g Bleiacetat und 20 g essigsaures Natron in 1 Liter Wasser. Von diesen beiden Lösungen mischt man je 100 ccm, läſst 5 Minuten stehen und filtriert. Hat man darauf das spezifische Gewicht des Bleiacetats, das spezifische Gewicht der Tanninlösung und endlich das spezifische Gewicht des Filtrats genommen, so berechnet sich daraus leicht die Menge des Tannins. (*Bull. Soc. chim.* **47.** 1887. 97.)

Chlorierende Röstung von zinkhaltigen Kiesabbränden und Erzen unter Zusatz von Ferrisulfat, von H. Riemann. Um kupferhaltige Kiesabbrände zu verarbeiten, unterwirft man dieselben bekanntlich einer Röstung mit Kochsalz und bewirkt dadurch die Überführung des Kupfers in Verbindungen, welche in Wasser und verdünnten Säuren löslich sind.

Die gleiche Röstung wurde auch bei zinkischen Abbränden versucht, jedoch ohne Erfolg, offenbar, weil die zur Entwickelung des für die Chlorierung nötigen Chlors erforderliche Menge Ferrisulfat in den Abbränden nicht enthalten ist.

Bei kupferhaltigen Abbränden, welche meist nur 3—5 p. z. Kupfer und von diesem etwa nur den dritten Teil als noch zu chlorierendes Sulfid enthalten, reicht das in den Abbränden enthaltene Ferrisulfat für die Chlorentwickelung meistens aus.

Die zinkischen Abbrände enthalten jedoch 10—15 p. z. Zink und hiervon etwa zwei Drittteile als in Wasser und Säuren unlösliche Verbindungen. Der groſse Zinkgehalt bedarf zur Chlorierung eine gröſsere Menge Chlor, als sich durch das vorhandene Ferrisulfat aus Kochsalz entwickeln läſst.

Diese Erwägung führte zu dem Versuch einer Röstung unter Zusatz fertiggebildeten Ferrisulfates, der sofort den gewünschten Erfolg hatte.

Das Ferrisulfat läſst sich für diesen Zweck sehr einfach und billig durch Aufschlieſsen gemahlener Kiesabbrände mit warmer Schwefelsäure herstellen. Es gelingt leicht, so ein rohes Ferrisulfat darzustellen mit einem Gehalt von 65—70 p. z. wasserfreiem, neutralem, schwefelsaurem Eisenoxyd.

Das Verfahren setzt sich demnach aus folgenden Arbeiten zusammen:

1. Mischen der Abbrände mit Kochsalz und Ferrisulfat und Zerkleinern der Mischung.
2. Rösten der Masse.

3. Auslaugen des Röstgutes.
4. Konzentrieren der Lauge im luftverdünnten Raum in der Kälte und Abscheidung des Natriumsulfates.
5. Zentrifugieren und Kalcinieren des Natriumsulfates.
6. Fällen des Zinks durch Kalkmilch nach Abscheidung des Kupfers.
7. Abpressen der Zinkniederschläge in Filterpressen.
8. Kalcinieren des Zinkoxyds.

Durch Anwendung dieses Verfahrens ist es möglich, die jetzt in den Schwefelsäurefabriken sich anhäufenden und lästig werdenden Abbrände zinkischer Schwefelkiese nutzbringend zu verwerten. Die deutschen Schwefelkiese können dadurch die Konkurrenz mit den spanischen und portugiesischen Kiesen erfolgreich bestehen. Jedenfalls läfst sich das Verfahren auch mit Vorteil anwenden zur Verwertung armer Zinkerze und zinkischer Abfälle, welche für eine direkte Verhüttung nicht geeignet sind. (*Zeitschr. f. d. chem. Ind.* 1887. 37.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Untersuchungen über Weine aus getrockneten Trauben und aus Stärkezucker, von F. Ravizza. Die getrockneten Trauben (Rosinen) enthalten im Verhältnis zum Zucker weniger freie Säure (abzüglich des Säureäquivalentes des Ditartrats) als die frischen. Über Triest in Italien eingeführte getrocknete Trauben enthielten von 40—53 p. z. Zucker, 18—22,7 p. z. Kaliumditartrat und neben diesem 2,2—5,2 p. z. freie Säure (offenbar als Weinsäure berechnet). Zwei Sorten (Sultanina und Passita Bianca) solcher getrockneter Trauben wurden zunächst mit kaltem, sodann wiederholt mit heifsem Wasser ausgezogen, derart, dafs Lösungen von im ersteren Falle 5,5 °, im zweiten 10 ° Beaumé resultierten. Nach dreimonatlichem Gären enthielten die Weine

	aus Sultanina:	aus Passita Bianca:	
Alkohol	5,00	9,31	Vol.-p. z.
Totalsäure	8,32	8,75	pro mille.
Kaliumditartrat	2,32	1,70	„
Fixe Säuren	2,85	3,11	„
Zucker	1,60	—	„
Extrakt	16,79	31,35	„
Asche	2,64	3,44	„
Kali	0,81	—	„

Verf. beschäftigte sich weiter mit dem Polarisationsvermögen der Weine aus Rosinen und aus gewöhnlichen Trauben. Von vier Mustern Wein, nämlich einem aus „Sultanina“ (Rosinen) und drei aus „Barbera“ (Trauben) bereiteten, welche letztere drei Weine ein, zwei und zehn Jahre alt waren, drehten die ersteren beiden —1,6 °, der dritte —0,2 °, der letzte 0,0 ° Wild (Polaristrobometer), nachdem dieselben eingedampft, mit Bleiessig entfärbt und auf 1/10 ihres ursprünglichen Volumens gebracht worden waren, bei einer Länge des Beobachtungsrohres von

200 mm. Dieser Befund harmoniert mit den Untersuchungen NEUBAUERS (*Zeitschr. f. anal. Chem.* **15.** 207) über das (linksseitige) Drehungsvermögen zuckerhaltiger Naturweine. Es ergibt sich aus ihm, daſs eine nur auf die direkte polarimetrische Untersuchung gegründete Methode zur Unterscheidung der Natur- von den Rosinenweinen und mit letzteren verschnittenen Weinen unmöglich ist. Es muſs noch erwähnt werden, daſs der oben angeführte Rosinenwein nur 5 p. z. Alkohol enthielt, also unter Anwendung von zu viel Wasser bereitet worden war, was sein relativ niedriges Rotationsvermögen erklärt. Verf. hat ferner dieselben vier Weine sowohl mit FEHLINGscher Lösung als mit dem Polariskop untersucht und berechnet, aus wieviel Lävulose und Dextrose der in ihnen enthaltene Zucker zusammengesetzt war. Zu dieser Berechnung diente die Formel:

$$D = \frac{ag \,.\, V - M \,.\, l \,.\, a^{II}}{l \, (a^{I} - a^{II})},$$

in welcher D die gesuchte Menge Dextrose, ag die auf die ursprüngliche Konzentration umgerechnete Rotation des mit Bleiessig entfärbten Weines, V das Volumen des Weines, auf welches sich die Angaben beziehen sollen (100 oder 1000 ccm), M die mit FEHLINGscher Lösung gefundene Summe von Lävulose und Dextrose, l die Länge des Beobachtungsrohres in Dezimetern, a^{I} das spezifische Rotationsvermögen (+ 53,1 °) der Dextrose, a^{II} dasjenige (— 100 °) der Lävulose bei 15 ° C. bedeutet. Folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Untersuchungen:

	Totalzucker.	Dextrose.	Lävulose.
Wein aus „Sultanina“ (Rosinen)	1,600	0,520	1,080 g pr. Lit.
Wein aus „Barbera“ (1 Jahr alt)	6,250	3,020	3,230 „
Wein aus „Barbera“ (2 Jahre alt)	0,083	0,011	0,062 „
Wein aus „Barbera“ (10 Jahre alt)	0,000	—	— „

Verf. zieht aus vorstehendem mit aller Reserve die folgenden Schlüsse: Zwei gleich stark drehende Weine können sehr verschiedene Mengen Dextrose und Lävulose enthalten. In einjährigen Naturweinen kann noch eine beträchtliche Menge Zucker vorkommen, doch übersteigt in diesem Falle der Gehalt an Lävulose nicht sehr den an Dextrose. In sehr alten Naturweinen findet sich kein Zucker mehr vor, und besitzen jene kein Rotationsvermögen. Rosinenweine konservieren neben Dextrose eine viel gröſsere Menge Lävulose, wodurch sie sich, ebenso wie durch viel höheren Extrakt-, gröſseren Weinsteingehalt, sehr geringe Acidität und Fehlen der freien Weinsäure, von den Naturweinen unterscheiden. Verf. fand in vier Stärkezuckerarten des Handels 80,3, resp. 68,7, resp. 66,0 und 63,2 p. z. reduzierenden (FEHLINGsche Lösung) Zucker. 20prozentige wässerige Lösungen der Produkte drehten nach siebentägiger lebhafter Gärung über abgepreſsten Trestern 3,7, 5,3, 2,6 und 5,3, nach 25tägiger 1,0, 3,4, 2,1 und 3,3, nach 67tägiger 0,5, 0,0, 1,8 und 2,1 ° WILD nach rechts. Die Versuche zeigen, daſs unreine Stärkezuckerarten bei der Anwendung zur Weinbereitung entsprechend NEUBAUERS (*Zeischr. f. anal. Chem.* **15.**

188. **16.** 201. **17.** 321) Angaben deutliche Spuren zurücklassen, dafs aber heutigen Tages auch Sorten Stärkezucker in den Handel gelangen, welche bei der Gärung kaum rechtsdrehende Substanzen hinterlassen. In einem Jungweine, welcher unter Mitanwendung eines solchen reinen Produktes hergestellt worden ist, würde bei der direkten optischen Beobachtung die geringe Rechtsdrehung der unvergärbaren Stoffe des Stärkezuckers durch die Linksdrehung des natürlichen Weinzuckers verdeckt werden. Es empfiehlt sich in solchen Fällen das von NEUBAUER (*Zeitschr. f. anal. Chem.* **17.** 322) zur Auffindung der nicht vergärbaren Bestandteile des Kartoffelzuckers vorgeschlagene Verfahren. (*Annuario.* 1885. R. Strazione Enologica Sperimentale d'Asti. 79—96. 1886. [Dez. 1885.] Auch *Rivista di Viticoltura ed Enologia Italiana.* **10.** Nov. 1886. *Chem. Central-Bl.* 1887. 128.)

7. Agrikulturchemie.

Über die allmähliche Anreicherung des Bodens an Eisen bei Anwendung künstlicher Düngemittel, von EDMUND JENSCH. Neuerdings weisen viele Landwirte auf das Bedenkliche der Anwendung von Eisenpräzipitaten und Thomasphosphaten hin wegen des angeblich hohen Eisengehaltes dieser Düngemittel, welche bei fortgesetztem Gebrauche die Ackerböden über ein gewisses Mafs hinaus derartig mit Eisen anreichern sollen, dafs aus diesem Grunde allein in absehbarer Zeit Mifsernten und Mindererträge zu befürchten ständen, wenn auch für viele Jahre noch die Vorzüglichkeit dieser Düngemittel sich bewähren würde. Nachstehende Zeilen haben nun den Zweck, durch einfache Rechnung die Grundlosigkeit dieser Befürchtungen zu beweisen. Da der Eisengehalt im Boden selbst bei gleicher Ertragsfähigkeit von 0,5—11,0 p. z. schwankt, ein bestimmter Durchschnittswert also nicht angenommen werden kann, so beschränkt sich Verf. auf den Nachweis, in welchem Zeitraume selbst bei unausgesetzter Anwendung von Thomasphosphat mit durchschnittlich 9 p. z. Fe — was ja in Wirklichkeit nie geschehen könnte — der Eisengehalt der Ackerkrume sich um 1 p. z. erhöhen würde. Nimmt man eine durchackerte Bodentiefe von 25 cm an, so beträgt die zum Anbau benutzte Erdmasse pro 1 ha = 2500 cbm, entsprechend einem Gewichte von 5750 t bei 2,3 spez. Gewicht. Wird nun jährlich mit 400 kg Thomasphosphat pro 1 ha gedüngt, so werden der Ackerkrume pro Jahr 36 kg Eisen zugeführt, d. h. wenn niemals die Ernten vom Felde entfernt würden, wären 597 Jahre erforderlich, um den Eisengehalt des Bodens um 1 p. z. zu steigern. Diese Anreicherung des Bodens an Eisen mufs sich aber in einem noch längeren Zeitraume vollziehen, da durch die Ernten der Ackererde jährlich ansehnliche Eisenmengen entführt werden. Die Unhaltbarkeit jener oben geäufserten Ansicht ist hiermit zur Genüge dargethan. (*Chem.-Ztg.* 1887. 136.)

8. Pharmazie.

Kokaïnwolle. K. KELLER empfiehlt infolge der so vielseitigen Anwendung des Kokaïns, dieses zur bequemeren Dosierung

in Scharpiebaumwolle absorbiert zu verabreichen. Er schlägt folgende Zubereitungen vor, zu denen eine 3prozentige Kokaïnlösung zu verwenden ist.

Einfache Kokaïnwolle. 1 Teil Scharpiebaumwolle wird mit 1 Teil einer 3prozentigen Kokaïnlösung getränkt und getrocknet.

Kokaïnwolle mit Morphin (gegen Zahnschmerz und Ohrenreifsen). 30 g Scharpiebaumwolle werden getränkt mit 30 g einer 3prozentigen Kokaïnsolution, in welcher 0,7 g Morphinsulfat gelöst wurden.

Borsaure Kokaïnwolle (gegen Brandwunden). 30 g 2prozentige Kokaïnwolle, 1,9 g Borsäure, 4 g Glycerin, 1,2 g Karbolsäure, 30 g Scharpiebaumwolle. Die Borsäure wird in Glycerin und in der Kokaïnsolution gelöst, die Karbolsäure zugefügt und die Wolle nun getränkt. (Durch *Zeitschr. d. Oest. Apoth.-Ver. Pharm. Centralh.* 1887. 33.)

Mitteilungen aus Untersuchungs-Ämtern.

Im chemischen Laboratorium des städtischen Untersuchungsamts in Heilbronn wurden im Laufe des Jahres 1886 2548 Untersuchungen ausgeführt, wovon 221 auf Nahrungs- und Genufsmittel, 3 auf forensische Untersuchungen und 2324 auf Handelsprodukte fallen. Der Vorstand des Laboratoriums, Herr Dr. F. Gantter, hat neben dem Laboratorium noch ein weiteres Lokal eingerichtet, in welchem eine gröfsere Zahl von Praktikanten zur chemisch-analytischen Ausbildung angenommen werden können.

Litteratur.

Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe. Ein Lehr- und Handbuch der mikroskopischen Untersuchung der Faserstoffe, Gewebe und Papiere. Bearbeitet von Dr. Franz Ritter von Höhnel. Mit 69 in den Text gedruckten Holzschnitten. Wien, Pest und Leipzig, A. Hartlebens Verlag.

Es gibt kein technisches Untersuchungsgebiet, in welchem das Mikroskop eine so grofse und einzige Rolle spielt, wie das der Faserstoffe. Ihnen gegenüber ist der Chemiker mit seinen Reaktionen und Methoden so gut wie machtlos. Nachdem bisher überhaupt kein Werk erschienen ist, das in selbständiger Weise und genügend erschöpfend den Gegenstand behandelt, so erscheint das vorliegende im besten Sinne des Wortes als ein Bedürfnis, das jeder, welcher mit chemisch-technischen Untersuchungen oder mit Faserstoffen und Geweben, Papieren u. dgl. zu thun hat, längst empfunden haben wird.

Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren, von Dr. A. Ladenburg. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. 1887.

Diese Vorträge, deren Vortrefflichkeit sich wohl am besten dadurch dokumentiert, dafs sie bereits in zweiter Auflage erschienen sind, sollen einen Überblick geben über das gesamte chemische Wissen, wie es sich seit LAVOISIER entwickelt hat. Wenn akademische Vorträge überhaupt doch nur in erster Linie den Zweck haben, anregend zu wirken und zu selbständigen Arbeiten Veranlassung zu geben, so wird durch diese Vorträge ein solches Ziel ganz besonders erreicht werden. Allein nicht nur für den Lernenden ist dieser Überblick über unsre Geschichte geschrieben, sondern auch für denjenigen, welcher sich über einzelne Phasen unsrer Geschichte unterrichten will, findet sich darin ein umfassendes Material, welches ganz besonders durch die fleifsige und vollständige Quellenangabe wertvoll wird.

Gerichtliche Entscheidungen.

Eine interessante Entscheidung des Reichsgerichts ist jüngst in einem Hamburgischen Prozesse ergangen. Der Agent einer Würzburger Bierbrauerei hatte mit dem Hamburger Wirte S. einen Kontrakt abgeschlossen, nach welchem der letztere die Verpflichtung übernommen hatte, das in seinem Etablissement auszuschänkende Bier ausschliefslich durch Vermittelung des Agenten zu beziehen, und zwar bei einer hohen Konventionalstrafe für jedes Hektoliter Bier, welches der Wirt S. aus einer andren Quelle beziehen sollte. Das früher von dem Agenten M. gelieferte Würzburger Bier erwies sich nun aber als schlecht, gröfstenteils sauer, und hatte der Wirt deshalb von dem Agenten Schadenersatz bis zur Höhe von 2500 M. gefordert, weil durch die schlechte Qualität des Bieres seine Gäste verscheucht und sein Geschäft geschädigt worden seien. — Gegen diesen Schadenanspruch machte der Agent M. durch seinen Vertreter, den Rechtsanwalt Dr. MANKIEWICZ geltend, dafs der Wirt S. das Bier jedesmal empfangen und zum grofsen Teil auch bezahlt habe, sein Schadenanspruch demnach präjudiziert sei. Auf Grund dieser Einrede wies das Landgericht in Hamburg — Abteilung für Handelssachen — den Anspruch des Wirtes S. als unbegründet zurück.

Gegen diese Entscheidung legte S. Berufung beim Oberlandesgericht in Hamburg ein, in welcher der Rechtsanwalt Dr. NATHAN geltend machte, sein Klient habe sich in einer Zwangslage befunden, indem ihm, wenn er das schlechte Bier nicht empfangen hätte, nur die Alternative geblieben sei, entweder sein Geschäft überhaupt zu schliefsen, oder bei Bezug eines andren Bieres die hohe Konventionalstrafe zu riskieren. Wenn bei dieser Sachlage der Gegner, Agent M., dem Wirte S. einen Vorwurf daraus machen wolle, dafs er seinen kontraktlichen Verpflichtungen treu geblieben sei und das schlechte Bier weiter empfangen habe, so stehe dieser Einrede die Replik des Dolus entgegen.

Das Oberlandesgericht in Hamburg hat sich diesen Ausführungen angeschlossen, und nachdem ein stattgehabtes eingehendes Beweisverfahren die schlechte Qualität des Bieres und den behaupteten Schaden ergeben hatte, den Agenten M. in die Bezahlung der geforderten Entschädigungssumme und in alle Prozefskosten verurteilt. — Nunmehr wandte M. bei dem Reichsgericht Revision ein, die jedoch verworfen worden ist.

Das Reichsgericht führt in seiner interessanten Entscheidung ungefähr das folgende aus: Das hier vorliegende Geschäft sei ein Platzgeschäft, für welches die Bestimmungen des Handelsgesetzbuches über die präjudizierende Wirkung des Empfanges nicht zur Anwendung kommen. Nun schreibt zwar das Hamburgische Einführungsgesetz zum Handelsgesetzbuche vor, dafs bei Platzgeschäften der Empfang der Ware „in der Regel“ alle Monituren ausschliefse, damit sei aber die Möglichkeit von Ausnahmen zugelassen, und eine solche habe hier das Oberlandesgericht mit Recht angenommen, indem dasselbe die Replik des Dolus für zutreffend erklärt habe. Wenn der Agent M. dem Wirte S. entgegenhalten wolle, er hätte die

Konventionalstrafe bei Bezug andren Bieres nicht zu fürchten brauchen, wenn das Würzburger Bier ihm schlecht geliefert worden wäre, so könne das nur als Dolus bezeichnet werden. Wenn auch anzunehmen wäre, dafs der Wirt S., wenn er Bier aus andrer Quelle bezogen hätte, von der Konventionalstrafe durch den Beweis des schlechten Bieres sich hätte befreien können, so brauchte er doch, namentlich bei der Zweifelhaftigkeit des Resultats der Beweisaufnahme über die schlechte Qualität, einen Prozefs auf Zahlung der Konventionalstrafe nicht zu riskieren, und man könne es ihm nicht vorwerfen, dafs er es vorgezogen, vertragstreu zu bleiben. Ebenso sei auch darin dem Oberlandesgericht beizutreten, dafs die von dem Wirt S. geleisteten à Kontozahlungen seinem Anspruche auf Entschädigung nicht entgegenständen. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1887. 188.)

Der rechtliche Begriff „Exportbier". Vor dem hanseatischen Oberlandesgericht in Hamburg kam jüngst ein, vielleicht auch weiterhin interessanter Rechtsstreit zur Entscheidung. Eine Hamburger Firma hatte 160 Kisten Exportbier zum Transport nach Rio de Janeiro am Platze gekauft; dasselbe wurde dem Associé der hiesigen Firma geliefert und auf verschiedenen Schiffen nach Rio verladen, es gelangten indes alle Sendungen in verdorbenem Zustande an. Die Firma wandte sich nunmehr wegen Rückgängigmachung des ganzen Geschäftes an den Lieferanten. Das Gericht erkannte indes, dafs in dem Verkauf von Bier als „Exportbier" noch keine Garantie dafür läge, dafs dasselbe auch den beabsichtigten Export vertragen könne; es gäbe kein Exportbier in dem Sinne, dafs Bier von einer gewissen erkennbaren Qualität „Exportbier", und eher, je nach dem Stärkegrade „Rio-Exportbier" oder „Kalkutta-Exportbier" heifse. Unter Exportbier könne vielmehr nur ein Bier verstanden werden, das für den Transport fabriziert oder präpariert worden sei, bei dem aber die Frage, inwiefern die Erreichung dieses Zweckes gelungen sei, sich erst durch den Erfolg heraustelle. — Die Unternehmung der Bierversendung stelle sich als eine Spekulation der klagenden Firma heraus, welche das Bier zu hiesigen Preisen kaufte, um es in Rio de Janeiro zu den dortigen viel höheren Preisen zu verkaufen. Das Wagnis dabei bestehe in der Gefahr des Transports der leicht verderblichen Ware, und es liege in der Natur der Sache, dafs, wenn nichts Andres ausgemacht sei, derjenige die Gefahr trage, dem der Nutzen zufiele, und dafs der Verkäufer nicht mit einer weitgreifenden Gewähr für die glückliche Ankunft der Ware belastet werden könne. — Da aber nicht hatte behauptet werden können, dafs das Bier nicht gehörig präpariert war, mufsten die Käufer, an deren Vertreter das Bier hier übergeben war, das Geschäft gelten lassen und den Preis ohne Abzug entrichten. (*Nordd. Brauer-Z.* 1887. 163.)

Kleine Mitteilungen.

Ist es vorteilhaft, die Gärbottiche zu paraffinieren? von BOHD. JANSA. Wenn man diese Manipulation nach der bekannten Anleitung der Lieferanten des für die Brauereien besonders gereinigten Paraffins durchführt, dann kann es kein reineres Geschirr geben, in dem die Würze der Hauptgärung unterzogen und dem so das Erzeugnis emsiger Arbeit anvertraut werden kann. Der Bottich ist innen blank wie ein Spiegel, die Poren sind mit Paraffin so ausgefüllt und verdeckt, dafs die Würze, oder später das Bier, in dieselben nicht eindringen kann, und also, wie man annehmen sollte, eine Verunreinigung unmöglich wäre; und dennoch verschlechtert sich nach und nach die Gärung zusehends; woran liegt dies?

Widmet man dieser Seite die gebührende Aufmerksamkeit, so findet man:

1. dafs die Gärbottiche nach und nach immer mehr verunreinigt wurden und 2. dafs man den Anforderungen der Reinlichkeit durch das Paraffinieren nur das erste mal entsprochen hat. Werden solche Bottiche nach der Benutzung gewaschen — sei es mit Schwamm, Hader oder Bürste — so verschmieren sich die anhaftenden Bestandteile des Bieres (namentlich Hopfenharz, Gerbstoff, Extrakt, Hefe etc.) an dem sonst glatten Paraffin, das durch seine Weichheit und Nachgiebigkeit eine gehörige Reinigung nicht zuläfst — höchstens mit heifsem

Wasser oder bei erhöhter Temperatur. Greift man zu diesem Mittel nicht gleich nach dem zweiten oder dritten Füllen der Gärbottiche, so bildet sich an der inneren Fläche derselben ein grauer, aus den erwähnten Bestandteilen des Bieres bestehender Überzug, und was dann eintritt, weifs ein jeder; und eine solche Reinlichkeit wird sich sicher kein Brauer wünschen!

Benutzt man jedoch das notwendige Reinigungsmittel zur Entfernung des Schmutzes, so verschwindet hiermit auch das Paraffin, und die Oberfläche, sowie die Poren des Holzes sind abermals frei und wieder der Würze, dem Bier etc. zugänglich. Das ist der Grund, weshalb Verf. für das Paraffinieren der Gärbottiche nicht ist.

Wenn in letzter Zeit vor dem Paraffinieren der Gärbottiche von gewisser Seite gewarnt wurde, so dürfte diese Warnung auf das vorstehende zurückzuführen sein. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1886. 1603.)

Gute Klebstoffe für Glas, Holz und Blech. Die *D.-Am. Apothek.-Ztg.* enthält folgende Vorschriften zu einem guten Klebstoff:

Nr. 1. Traganth 30 g
Gum. arabic. 125 g
gelöst in 550 ccm Wasser.

Nach dem Durchseihen gibt man zu
Thymol 1 g
in Glyzerin suspendiert 125 g
und fügt soviel Wasser zu, dafs das ganze 1150 ccm ausmacht.

Diese Vorschrift liefert eine geeignete Lösung zum Etikettieren von Flaschen, Holz- und Blechbüchsen und für alle Zwecke, zu welchen ein Klebstoff gewöhnlich gebraucht wird. Während der sehr geringe Gehalt an Thymol ohne irgend einen nachteiligen Einflufs ist, hält sich die Lösung unbegrenzt, da das Thymol die Gärung verhindert. Beim Stehen scheidet sie Bestandteile ab, aber durch einmaliges Schütteln wird sie wieder zum Gebrauch geeignet.

Nr. 2. Roggenmehl 125 g
Alaunpulver 15 g
werden mit 240 g kaltem Wasser zu einem weichen Brei angerührt, durch Leinwand koliert, die Kolatur in 550 ccm kochendes Wasser gegossen und erhitzt, bis die Masse die richtige Konsistenz angenommen hat. Nach fast vollständigem Erkalten füge man hinzu
Glycerin 30 g
Nelkenöl 20 Tropfen.

Dieser Kleister eignet sich sowohl für Blech-, als für Holz- und Glasgefäfse und hält sich lange Zeit.

Nr. 3. Roggenmehl 125 g
Wasser 550 ccm
Salpetersäure 30 g
Karbolsäure 1 ccm
Nelkenöl 1 ccm
Glycerin 30 ccm

Mehl und Wasser werden vermischt und die Salpetersäure zugesetzt. Es wird erhitzt, bis Verdickung eintritt, nach dem Abkühlen werden die andern Bestandteile zugefügt. In gleicher Weise verwendbar und haltbar, wie Nr. 2.

Nr. 4. Dextrin 8 Tle.
Essigsäure 2 Tle.
Alkohol 5 Tle.
Wasser 10 Tle.

Die Lösung des Dextrins in Wasser wird mit der Essigsäure versetzt, nachdem ein weicher Brei entstanden ist, der Alkohol zugesetzt. Diese Mischung eignet sich gut für Glas- und Holzgefäfse, nicht für Blechgefäfse.

Neuerungen in der Darstellung von Glas für Mikroskope und Thermometer. Die Glasschmelzerei für optische und andre wissenschaftliche Zwecke (Glastechnisches Laboratorium, Schott und Gen., Jena) weist in ihrem Produktionsverzeichnis 1886 eine Reihe sehr interessanter Neuigkeiten auf dem Gebiete der

Glasfabrikation auf. Es werden Gläser geliefert von einem Brechungsindex 1,5019—1,9626. Das spez. Gewicht ist dementsprechend 2,24 und 6,33. Beide Gläser sind Silikatgläser (CROWN und FLINT). Der reziproke Wert der relativen Dispersion liegt zwischen 70,0 und 19,7, die mittlere Dispersion zwischen 0,00737 und 0,04882.

Zum erstenmal werden hier den Optikern Glasarten dargeboten, welche bei annähernd gleicher relativer Dispersion beträchtliche Unterschiede der partiellen Dispersion zeigen, und solche, welche annähernd proportionale Dispersion bei beträchtlicher Verschiedenheit der mittleren relativen Dispersion gewähren, die also achromatische Kombinationen ohne sekundäres Spektrum ermöglichen, so z. B

I.

Berechnungs-Index.	Mittlere Dispersion.	Rez. rel. Dispersion.	Partielle Dispersion geteilt durch mittlere Dispersion. A—D	D—F	F—G
{ 1,5258	0,00872	60,2	0,642	0,704	0,566
{ 1,5047	0,00840	60,0	0,667	0,700	0,555
{ 1,5368	0,01049	51,2	0,628	0,708	0,582
{ 1,5736	0,01129	50,8	0,645	0,704	0,571

II.

Berechnungs-Index.	Mittlere Dispersion.	Rez. rel. Dispersion.	A—D	D—F	F—G
{ 1,5159	0,00737	70,0	0,658	0,698	0,552
{ 1,5503	0,00996	55,2	0,656	0,702	0,563
{ 1,5760	0,00884	65,2	0,644	0,703	0,565
{ 1,5736	0,01129	50,8	0,645	0,704	0,571

Eine weitere Neuerung ist das Jenaische Normalglas für Thermometer. Ein Glas mit sehr verminderter thermischer Nachwirkung, welches sowohl die periodische Veränderung des Nullpunktes in voraufgegangener Erwärmung, wie auch das allmählich eintretende Ansteigen des Eispunktes nach der Anfertigung bis auf minimale Beträge beseitigt.

Der Glasflufs, welcher nach WIEBES Untersuchungen die besten Resultate gibt und sich auch gut verarbeiten läfst, hat folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	67,5	p. z.
Natron	14	p. z.
Zinkoxyd	7	p. z.
Kalk	7	p. z.
Thonerde	2,5	p. z.
Borsäure	2	p. z.

Bei einer 7 Stunden andauernden Erwärmung auf 100° wurde mit derartigen Thermometern nur eine Nullpunktverschiebung von 0,02° beobachtet. Die Ausgleichung dieser Differenz tritt schon nach 2—3 Tagen ein. Der kontinuierliche Anstieg des Nullpunktes betrug in 317 Tagen nur 0,04°.

Aus den WIEBEschen Untersuchungen folgt ferner als interessanter Schlufs, dafs ein Glas, welches Kali und Natron nebeneinander enthält, schlechte Resultate gibt und zwar am schlechtesten bei gleichen Mengen beider Alkalien.

Aus den mitgeteilten Angaben folgt, dafs in der That durch diese neuen Glasflüsse ein bedeutender Fortschritt für Optik und Thermometrie zu verzeichnen ist. (*Naturf.* 1887. 30.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 11. VII. Jahrgang. 19. März 1887.

Über die Grenzzahl des in spirituösen Getränken zulässigen Fuselgehalts.

Eine in gegenwärtiger Zeit vielfach besprochene Frage ist die nach der oberen Grenze des in Branntweinen und Likören als zulässig zu erachtenden Gehaltes an Fuselöl. Die vielfach in letzter Zeit in verschiedenen Gegenden Deutschlands gegen Destillateure angeregten Prozesse wegen Verkaufs von angeblich gesundheitsschädlichen Branntweinen mufsten niedergeschlagen werden oder mit Freisprechung endigen, weil eben noch keine allgemein anerkannte Grenzzahl für den zulässigen Fuselgehalt aufgestellt wurde.

Der einzige, welcher eine solche Grenzzahl veröffentlicht hat, ist bekanntlich Dr. Beer; derselbe stellt 0,3 p. z. Fuselöl als die Grenze für die Gesundheitsschädlichkeit der Branntweine auf, weshalb diese Zahl vielfach in den gerichtlichen Verhandlungen Beachtung gefunden hat.

Der eine von uns hat nun bereits in früheren Arbeiten [1] seinen Zweifel ausgesprochen, ob nicht die von Beer veröffentlichte Zahl als zu hoch bezeichnet werden müsse; veranlafst wurde dieser Zweifel durch die Untersuchung einer gröfseren Anzahl guter und schlechter Branntweine auf ihren Fuselgehalt mittels des von Traube konstruierten Kapillarimeters, vermöge dessen sich leicht eine Genauigkeit in der Bestimmung des Fuselöls bis auf 0,05 p. z. und weniger erzielen läfst. Diese Bestimmungen, welche mit Branntweinen aus sehr verschiedenen Gegenden ausgeführt wurden, ergaben, dafs bei den teureren Branntweinen der Gehalt an Fuselöl selten mehr als 0,1 p. z. betrug, während die billigsten im Handel zu beziehenden Sorten selten 0,2 p. z. überschritten.

Um zu einer Grenzzahl zu gelangen, wären eigentlich physiologische Untersuchungen nötig gewesen. Da diese aber aus verschiedenen Gründen grofsen Schwierigkeiten begegnet sein würden, so erschien es uns mehr angezeigt, auf dem oben bereits bezeichneten Wege durch Untersuchung einer gröfseren Reihe der billigsten käuflichen Branntweine zur Feststellung einer Grenzzahl zu gelangen.

Zwar läfst sich nicht behaupten, dafs die so abgeleitete Zahl als

[1] J. Traube, *Ber. d. D. chem. Ges.* **19**. 892, und *Zeitschr. f. Spiritusind.* 1886. Nr. 36.

Grenze für die Gesundheitsschädlichkeit der Branntweine anzusehen ist; da aber jedenfalls ein höherer Fuselgehalt für die Gesundheit nachteiliger ist als ein geringer, so wird man die Forderung stellen können, daſs auch die billigsten im Handel vorkommenden Branntweine wenigstens soweit gereinigt werden, als die besseren Sorten von gleichem Preise.

Da nach genauerer Methode bisher wohl kaum Untersuchungen an einer gröſseren Zahl von Branntweinen ausgeführt wurden, so haben wir zu diesem Zwecke neuerdings 10 verschiedene der billigsten und schlechtesten Branntweine (Verkaufspreis 30—40 Pf. pro Liter) aus 10 verschiedenen Detailgeschäften Hannovers gekauft und mittels des Kapillarimeters genau untersucht.

In der folgenden Tabelle befindet sich unter I die Bezeichnung des betreffenden Branntweins, unter II sein Gehalt an Alkohol, unter III das spez. Gewicht des zum Zwecke der kapillarimetrischen Prüfung auf annähernd 20 Vol.-Prozent verdünnten Branntweins bei 15 °, unter IV die Zimmertemperatur zur Zeit der kapillarimetrischen Beobachtung, unter V die beobachtete Steighöhe in mm, unter VI die auf 15 ° und das spez. Gew. 0,976 bezogene korrigierte Steighöhe, unter VII der Fuselgehalt des auf 20 p. z. verdünnten, unter VIII des käuflichen Branntweins.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Vol.-Proz.	spez. Gew. 15°.	Grade C.	beob. Steighöhe mm.	korr. Steigh.	p.z. Fuselöl i. 20 proz. Br.	p.z. Fuselöl i. käufl. Br.
20 volumproz. reiner Weingeist		0,9760	15	52,3 ; 52,3	52,3	0	0
A	34	0,9759	14,5	51,25; 51,25	51,25	0,12	0,2
B	36,2	0,9759	14,5	50,9 ; 50,9	50,9	0,17	0,3
C	37	0,9758	14,5	51,5 ; 51,4	51,5	0,1	0,19
D	32,5	0,9757	15	51,55; 51,7	51,8	0,06	0,1
E	36	0,9761	15	51,6 ; 51,7	51,6	0,09	0,16
F	34	0,9762	14,8	52,0 ; 51,9	51,8	0,06	0,1
G	34,7	0,9760	14,8	50,8 ; 50,65	50,7	0,19	0,33
H	34,5	0,9761	15	51,05; 51,1	51,05	0,15	0,26
I	34,5	0,9758	15	51,3 ; 51,4	51,5	0,1	0,17
K	36,3	0,9764	15	51,6 ; 51,6	51,3	0,12	0,22

Aus der Tabelle ergibt sich, daſs nur ein Branntwein, und zwar der mit G bezeichnete, die von Beer bezeichnete Grenze von 0,3 p. z. überschreitet. Dieser Branntwein kostete im Detail pro Liter 45 Pf., während die meisten andern nur 30 Pf. kosteten. Man ersieht daraus, daſs sich sehr wohl auch bei recht billigen Branntweinen der Fuselgehalt bis auf 0,1 p. z. vermindern läſst, und glauben wir daher als höchste Grenze für den zulässigen Fuselgehalt 0,1—0,15 p. z. Fuselöl vorschlagen zu sollen. Wie bereits erwähnt, fanden wir in zahlreichen Untersuchungen teurer, aus Hannover, der Rheinprovinz und Schleswig-Holstein bezogener Branntweine selten mehr als 0,1, meist etwa 0,05 p. z. Fuselöl in dem Branntwein als solchem.

Schlieſslich sei noch bemerkt, daſs von uns 3 verschiedene Rohspiritusarten kapillarimetrisch untersucht wurden, und in denselben nur ein Gehalt von 0,6—08 p. z. Fuselöl gefunden wurde. Da jene Spiritus-

sorten mehr als 80 p. z.-ig waren, so würden dieselben, auf die Konzentration der meisten Branntweine verdünnt, ohne daſs irgend welche Reinigung nötig wäre, einen Fuselgehalt zeigen, der kaum die von BEER angegebene Grenze erreichte. Es geht hieraus hervor, daſs jene Grenze niedriger zu setzen ist.

Hannover, den 15. Februar 1887.

G. BODLÄNDER und J. TRAUBE.

Über den Stickstoff- und Eiweiſsgehalt der Steinnuſsspäne.

Obgleich nach meiner Meinung Differenzen zwischen zwei Ananlytikern nur auf dem Wege der schiedsrichterlichen Analyse zu erledigesind, gibt mir doch die Abhandlung des Herrn Professer REICHARDT Jena in Nr. 7 dieser Zeitschrift Veranlassung zu kurzer Entgegnung

Zur Vorgeschichte des Streitfalles folgendes:

Die Abfälle der Knopffabrikation aus Steinnüſsen waren bis vor kurzem unverwertbar. Es wurde versucht die Späne als Futtermittel, zunächst unter dem Namen „geraspeltes und gesalzenes Palmmehl", in den Handel zu bringen. Die Untersuchungen auf den Futterwert indessen ergaben einen so niedrigen Proteïngehalt (4—5 p. z.), daſs von der Verwendung abgeraten werden muſste, umsomehr, als hervorragende Praktiker in unsrer Provinz schlechte Erfolge bei Fütterungsversuchen erzielt hatten. Es gelang, den Vertrieb der Steinnuſsspäne zu Fütterungszwecken in unsrer Provinz abzuwehren.[1] Die von Dr. LIEBSCHER-Jena veröffentlichten Fütterungsversuche mit Steinnuſsspänen, welche nach Analysen von REICHARDT reichlich 15 p.z.Proteïn hatten, bewogen die landwirtschaftliche Versuchsstation Kiel und speziell den Unterzeichneten, welcher sich seit längerer Zeit mit eingehenderen Untersuchungen von Steinnüſsen und deren Abfällen beschäftigte, zu einer Entgegnung[2] in dem Sinne, daſs in unverfälschten Steinnuſsspänen ein so hoher Proteïngehalt nicht vorkommen könne. Wir stützten uns dabei auf die bis dahin bekannten Analysen von Versuchsstationen und Chemikern Deutschlands und des Auslandes, die einen Proteïngehalt von 3,4—5,1 p. z. ergeben hatten, sowie auf unsre in dieser speziellen Veranlassung angestellten Untersuchungen, als deren Resultat hier hervorgehoben werden möge, daſs Proben aller im Importhandel Hamburgs gangbaren Steinnuſssorten einen 5 p. z. nicht übersteigenden Proteïngehalt zeigten.

REICHARDT veröffentlicht nun eine groſse Anzahl von Analysen, aus denen er den Schluſs zieht, daſs die Untersuchungen, welche einen niedrigen Stickstoffgehalt ergaben, aus unten näher zu beleuchtenden Gründen falsch gewesen sind.

Ich will hier auf diese Veröffentlichung, die wohl zu manchen Bemerkungen Anlaſs geben könnte, nicht weiter eingehen, kann jedoch nicht umhin, meiner unmaſsgeblichen Meinung Ausdruck zu geben, daſs wohl ein andrer Beweis erwünschter gewesen wäre für die Unzuläng-

---

[1] *Landwirthschaftliches Wochenblatt f. Schleswig-Holstein.* 1884. S. 238, 1885. S. 537.
[2] Näheres darüber: *Landwirthschaftl. Wochenbl. f. Schlesw.-Holst.* 1886. S. 254, 354, 371, 386, 461

lichkeit von Analysen verschiedener Versuchsstationen, denen man doch eine gewisse Erfahrung auf dem Gebiete der Stickstoffbestimmung in Futtermitteln nicht absprechen kann, als „eine ganze Reihe von sogen. Schulanalysen“, ausgeführt zum gröſsten Teile von studierenden Apothekern und Laboratoriumspraktikanten, selbst wenn die Untersuchenden „geübte Chemiker“ waren.

Einige Zahlen anzuführen möge hier gestattet sein. Herr Dr. LIEBSCHER sandte uns s. Z. Proben von den zu seinen Fütterungsversuchen benutzten Steinnuſsspänen. Diese zeigten im REICHARDTschen Laboratorium nach „Analysen von 5 Analytikern nach den Methoden von DUMAS, KJELDAHL und der Natronkalkmethode“ im Mittel 15,75 p. z. Proteïn, entspr. 2,50 p. z. Stickstoff. — Unsre Analysen ergaben:

	Mit Natronkalk verbrannt:	Nach DUMAS:
Probe a	0,71 p. z. N.[3]	1,08 p. z. N.
Probe b	0,71 p. z. N.	0,99 p. z. N.

Die Proben wurden unsrerseits an Herrn Prof. G. KÜHNE, Dirigenten der Königl. Sächsischen Versuchsstation Möckern gesandt. Derselbe fand[4]:

Probe a:		Probe b:	
0,62 p. z. N	nach KJELDAHL	0,62 p. z. N	mit Natronkalk
0,63 p. z. N	nach KJELDAHL	0,61 p. z. N	mit Natronkalk
0,58 p. z. N	mit Natronkalk		
Im Mittel 0,61 p. z. N.		Im Mittel 0,62 p. z. N.	

Herr Professor REICHARDT versucht dann Erklärungen zu geben, weshalb bei Steinnuſsspänen die Stickstoffbestimmungen anderswo so niedrig ausgefallen sind.

Zunächst sollen die Eiweiſskörper der Steinnüsse so schwer zersetzbar sein, daſs beim Verbrennen mit Natronkalk, sowie bei der Methode von KJELDAHL besondere Maſsregeln zu ergreifen sind. Es wird dabei auf die bekannte Thatsache hingewiesen, wie hartnäckig oft Stickstoffverbindungen beim Verbrennen mit Natronkalk der Überführung in Ammoniak Widerstand leisten. Nun ja, die Thatsache ist bekannt, wenn man aber die vielen über diesen Punkt veröffentlichten Untersuchungen studiert, so wird man finden, daſs nur verhältnismäſsig geringe Anteile des vorhandenen Stickstoffs sich der Überführung in Ammoniak entziehen.

Nach RITTHAUSEN gibt die Natronkalkmethode bei vielen Eiweiſskörpern Übereinstimmung mit DUMAS, bei den meisten weniger, doch im ungünstigsten Falle (Eiweiſskörper aus Rizinussamen) wurden immerhin noch 93½ p. z. des vorhandenen Stickstoffs gefunden. Nachdem man jedoch die Natronkalkmethode durch Verbrennung in e nem eisernen Rohre unter Überleiten eines feuchten indifferenten Gases verbessert hat, erhielt KREUSSLER 98—99 p. z. des nach DUMAS gefundenen Stickstoffs in Eiweiſskörpern, und STUTZER berichtet, daſs sich die Resultate mit den nach KJELDAHL erhaltenen decken.

---

[3] Nicht 0,4 p. z., wie REICHARDT angibt. Die in Kiel gefundenen Stickstoffgehalte in Steinnuſsspänen liegen zwischen 0,69 und 0,89 p. z. In ganzen Steinnüssen wurde einmal (Panamà-Nuſs) 0,46 p. z. N bei 20 p. z. Wassergehalt gefunden. Die beiden am weitesten auseinanderliegenden Zahlen von 0,44 und 0,94 p. z. beziehen sich nicht auf Früchte von Phytelephas, sondern andrer Palmarten (bezw. Tahiti- und Coquillos-Nuſs), worauf ich ausdrücklich in meiner früheren Veröffentlichung hingewiesen habe.

[4] *Landwirthschaftl. Wochenbl. f. Schleswig-Holstein.* 1886. S. 633.

Man könnte auf diese Weise sich vielleicht Differenzen von wenigen zehntel Prozenten erklären, niemals aber zu der Annahme kommen, dafs, wie bei den oben angeführten Analysen, nur 25—30 p. z. des in den Steinnufsspänen vorhandenen Stickstoffs nach der Natronkalkmethode bestimmbar seien.

Die REICHARDTsche Beobachtung, dafs man das Material 5 Stunden glühen müsse, um allen Stickstoff zu gewinnen, kann ich nach meinen Erfahrungen leider nicht bestätigen.

Eine Probe Steinnufsspäne gab bei Verbrennung im Glasrohr:

Dauer der Verbrennung ca. 1 Stunde = 0,77 p. z. N.
„ „ „ „ $6^1/_2$ „ = 0,71 „ „

Eine andre Probe wurde im eisernen Rohr im Leuchtgasstrom [5] mit folgendem Resultat verbrannt:

Dauer der Verbrennung $^1/_2$ Stunde = 0,85 p. z. N.
„ „ „ 1 „ = 0,89 „ „
„ „ „ $13^1/_2$ Stunden = 1,00 „ „

Die $13^1/_2$stündige Verbrennung bei einer Glut, die selbst das beste böhmische Glasrohr nicht aushalten dürfte, gab nur 0,11 p. z. Stickstoff mehr, als die einstündige; wobei es noch dahingestellt bleiben mufs, ob das Plus wirklich noch von nachträglich zersetzten Stickstoffkörpern herrührt, oder ob man es als innerhalb der analytischen Fehlergrenzen liegend betrachten kann. Auch die Möglichkeit möchte wohl nicht auszuschliefsen sein, dafs bei der langen Dauer des feuchten Gasstromes Spuren von Natronkalk in die Vorlage übergerissen sind.

Die KJELDAHLsche Methode auch in dieser Beziehung zu prüfen, hatte ich nach vorliegenden Resultaten keine Veranlassung. Der Hinweis darauf, dafs bei Chinolintartrat und Pyridinnitrat (!) die KJELDAHLsche Methode selbst bei sehr lange fortgesetztem Kochen im Stich liefs, dürfte für die hier zu behandelnde Frage bedeutungslos sein, da in den Steinnüssen der Stickstoff in Form von Eiweifsverbindung vorhanden ist. An Nichteiweifsstickstoff fand ich im Mittel von vielen Analysen nur 0,06 p. z.

Als zweiten, und zwar entscheidenden Grund für den niedrigen Ausfall der nicht in Jena gemachten Stickstoffbestimmungen führt REICHARDT die ungleichmäfsige Verteilung des Eiweifses in dem Endosperm der Steinnüsse an, welches von der Mitte nach aufsen hin zunehmen soll.

Nun wäre es aber doch wunderbar, wenn gerade nach Jena vorzugsweise Späne vom Aufsenrande, und anderswohin solche aus der Mitte gelangen sollten! In den grofsen Knopffabriken wird man doch wohl alle Abfallspäne ohne besondere Sortierung auf einen Haufen werfen und sie abzusetzen versuchen — so wenigstens stelle ich mir die Sache vor. Wie steht es nun aber mit den Spänen, welche Herr REICHARDT an die Herren R. F., E. S., C. A., sowie an die Versuchsstation Halle sandte, waren die vielleicht aus der Mitte der Steinnüsse? Man mufs es ja annehmen, weil die betr. Analytiker darin einen

---

[5] G. LOGES, *Chemiker-Ztg.* 1884. S. 1741.

niedrigen Proteïngehalt konstatierten, welcher, vorzüglich bei gleichmäfsiger Berechnung auf die „gewöhnliche, ungetrocknete Substanz", dem von uns gefundenen gleichkommt.

Die ungleiche Verteilung der Proteïnstoffe in dem Endosperm der Steinnüsse ist von Herrn REICHARDT auf mikroskopischem Wege festgestellt. Ich hatte in der Steinnufsfrage schon früher Gelegenheit darauf aufmerksam zu machen, zu welch falschen Schlüssen es führen kann, wenn man mikroskopischen Abschätzungen den Wert analytischer Befunde beilegen will. Hätte Herr REICHARDT Analysen gemacht, so würde er gefunden haben, dafs die ungleichmäfsige Verteilung des Eiweifses, so evident sie auch das Mikroskop zeigen mag, doch nicht derartig bedeutend ist, um daraus die grofsen analytischen Differenzen erklären zu können. Folgende Untersuchungen werden dies zeigen:

Es wurden zwei Steinnüsse (Durchmesser in der langen und kurzen Achse bezw. 5 und 4 cm) bis auf eine Kugel von ca. 2 cm Durchmesser abgeraspelt und zwar in der Weise, dafs der meistens in dem Endosperm der Steinnüsse vorhandene Hohlraum in der Mitte dieser Kugel lag. Die diesem Hohlraume benachbarten Gewebspartien zeigen eine mehr lockere, schwammige Struktur.

Die fein zerriebenen Späne des inneren und äufseren Teiles wurden gesondert untersucht. Der Wassergehalt (zwischen 8 und 9 p. z.) zeigte keine zu berücksichtigenden Unterschiede. Folgendes ist das Resultat:

1. Tumaca-Nufs äufsere Schicht 0,98 p.z. N., innere Schicht 0,80 p.z. N.
2. Savanilla-Nufs „ „ 0,94 „ „ „ 0,83 „

Also auch die ungleichmäfsige Verteilung des Proteïns in den Steinnüssen dürfte, selbst wenn einmal Späne vom Aufsenrande und aus dem Inneren getrennt zur Untersuchung gelangen sollten, keine genügende Erklärung abgeben für die grofsen Differenzen, welche die Jenenser Befunde im Vergleiche mit andern zeigen.

Eine rasche und sichere Erklärung der obwaltenden Differenzen würde sich ergeben, wenn man in Jena auf unsern schon am 21. Juni 1886 gemachten Vorschlag einer schiedsrichterlichen Untersuchung einginge. Wir möchten hier denselben noch dahin ergänzen, dafs seitens einer unbeteiligten Person von Steinnufsspänen, deren Unverfälschtheit zunächst von einem erfahrenen Mikroskopiker festzustellen wäre, versiegelte Proben nach Jena und Kiel und zugleich an mehrere Autoritäten gesandt würden. Aus der Zusammenstellung der Resultate wird man dann ersehen können, wen die Schuld an den Differenzen trifft, und dann wird es leicht sein, den Grund derselben zu entdecken. Es wäre dankbar anzuerkennen, wenn Herr Professor REICHARDT diesen Vorschlag annehmen wollte. Im Interesse der Landwirte ist eine Klarstellung der Angelegenheit geboten, damit sie endlich wissen, was sie von dem neuen Futtermittel zu halten haben; geboten ist sie im Interesse der Vertreter der analytischen Chemie, denn wo soll bei den Leuten, die für ihren praktischen Betrieb auf die Arbeiten jener angewiesen sind, das Vertrauen bleiben, wenn solche Differenzen vorkommen!

Kiel, Landw. Versuchsstat., 21. Febr. 1887. G. LOGES.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über die volumetrische Bestimmung des Mangans mit Chamäleon berichten RUD. SCHÖFFEL und ED. DONATH. Sie haben zunächst konstatiert, daſs nach dem VOLHARDschen [1] Verfahren nicht alles Mangan nach der Umsetzungsgleichung $3MnO + Mn_2O_7 = 5MnO_2$ herausfällt und stets etwas niedrigere Resultate erhalten werden. Sie führen die Manganbestimmung in der Weise aus, daſs sie einen aliquoten Teil der Probelösung, nachdem durch Zinkoxyd das Eisenoxyd herausgefällt wurde, samt diesem und eventuell einem kleinen Überschuſs des Zinkoxydes in eine nahezu kochendheiſse mit 30 ccm gesättigter Zinksulfaltlösung versetzte überschüssige Chamäleonlösung einflieſsen lassen, kurze Zeit noch erhitzen und den Chamäleonüberschuſs unmittelbar mit einer Lösung von arseniger Säure (1,5—1,8 g im l) zurücktitrieren, deren Wirkungswert gegen diese Chamäleonlösung in ähnlicher Weise vorher festgestellt wurde. Diese Methode soll gegenüber der von MEINEKE[2], welche nach den Verfassern sonst sehr exakte Resultate liefert, den Vorteil haben, daſs die Filtration der chamäleonhaltenden Lösung durch Asbest oder Faltenfilter (nach MEINEKE) umgangen wird und die Zurücktitrierung des Chamäleonüberschusses demnach bequemer und rascher erfolgt. Zinkoxyd und Zinksulfatlösung müssen, da sie hierbei mit heiſser Chamäleonlösung in Aufeinanderwirkung kommen, deshalb für diese Methode gegen selbes indifferent gemacht werden, was durch Erhitzen derselben mit Permanganat bis zur eintretenden Rosafärbung geschieht. (*Monatsh. f. Chem.* Dez. 1886). DTH.

Über die Bestimmung von Methylalkohol in Gegenwart von Äthylalkohol, von OTTO HEHNER. Die bekannteste und am schnellsten auszuführende analytische Methode zur Bestimmung des Methylalkohols, wenn derselbe mit gewöhnlichem Alkohol gemischt ist, ist die von DUPRÉ. Hiernach oxydiert man eine bestimmte Menge des betreffenden Alkohols mit Kaliumbichromat, welches mit Schwefelsäure versetzt ist, destilliert im Ölbade die gebildete Essigsäure und titriert mit Normalnatronlauge. Nach den Angaben von DUPRÉ wird bei dieser Oxydation nur der Äthylalkohol in Essigsäure umgewandelt, während Methylalkohol in Kohlensäure und Wasser zerfällt. Da das spez. Gewicht von Methyl- und Äthylalkohol ziemlich dasselbe ist, so berechnet sich durch Abzug des der gefundenen Essigsäure entsprechenden Methylalkohols aus dem spez. Gewicht der ursprünglichen Mischung das Gewicht des Äthylalkohols. Diese DUPRÉsche Methode hat zu folgenden Versuchen Veranlassung gegeben:

Ein als rein im Handel gekaufter Methylalkohol mit dem spez. Gewicht 0,8097 auf das zehnfache Volumen mit Wasser verdünnt

---

[1] VOLHARD, *Ann. d. Chem.* 198. 318.
[2] MEINEKE, diese Zeitschr. 2. 337.

zeigte im GEISSLERschen Vaporimeter 14,9 p. z., während Äthylalkohol von derselben Konzentration 9,7 erfordert.

Rektifizierte Holznaphta mit dem spez. Gew. 0,8107 in gleicher Weise verdünnt zeigte im Vaporimeter 12,0 p. z. gegen 9,6 p. z. Äthylalkohol.

Rohe Holznaphta, wie sie zum Denaturieren verwandt wird, mit dem spez. Gew. 0,8233 zeigte 11,5 p. z. gegen 9,3 Methylalkohol.

Äthylalkohol mit dem spez. Gew. 0,7969 zeigte 10,0 anstatt 9,99.

Methylalkohol, mit Chlorcalcium gereinigt (Siedepunkt 67 ° C., spez. Gew. 0,8129), zeigte im Vaporimeter 9,0 statt 9,6.

Aus diesen grofsen Differenzen zwischen den Anzeigen des Vaporimeters und dem entsprechenden Gehalt an Äthylalkohol ist man zu dem Schlufs berechtigt, dafs es nicht der Methylalkohol ist, sondern die in den Methylalkoholen enthaltenen Verunreinigungen (Aceton etc.) sind, welche durch das GEISSLERsche Instrument gemessen werden, und dafs dieser Umstand für eine qualitative Bestimmung von Methylalkohol in methylierten Äthylalkoholen dienen kann. Für quantitative Bestimmungen ist jedoch das Vaporimeter unbrauchbar.

Da bei der DUPRÉschen Methode eine grofse Schwierigkeit darin liegt, sämtliche gebildete Essigsäure aus dem Gemisch von Schwefelsäure, Chrom und Kaliumsulfat vollständig abzudestillieren, so empfiehlt es sich, statt der gebildeten Essigsäure die Menge der reduzierten Chromsäure zu bestimmen.

Nach der Theorie erfordert ein Äquivalent oder 46 Teile Äthylalkokol 2 Äquivalente Sauerstoff zur Überführung in Essigsäure, während 1 Äquivalent oder 32 Teile Methylalkohol 3 Äquivalente Sauerstoff zur Oxydation in Kohlensäure bedürfen. Ein Molekül Bichromat (295,18) gibt 3 Sauerstoff ab, es brauchen also:

100 Teile Äthylalkohol 427,8 Teile Bichromat.
100 „ Methylalkohol 922,4 „ „

Man geht von der Darstellung zweier Lösungen aus:

1. 80 g Bichromat mit 150 ccm englicher Schwefelsäure zu 1 l.
2. 240 g schwefelsaures Eisenammoniak-Doppelsalz zu 1 l.

Die Lösung 1 verdünnt man zum Gebrauche auf das zehnfache und stellt sie genau auf die Eisenlösung. 1 ccm der Eisenlösung entsprach hierbei ungefähr 0,17—0,18 der Chromatlösung 1.

Man verdünnt nun eine bestimmte Menge Alkohol von bekanntem spez. Gew. und nimmt davon eine Menge in Arbeit, welche ungefähr 0,2 g absoluten Alkohol enthält. Hiermit mischt man 25—30 ccm der Chromatlösung 1 in einer gut zugekorkten Flasche und erhitzt das Gemenge im Wasserbade wenigstens 2 Stunden lang. Hierauf läfst man einen Überschufs der Eisenlösung 2 eintreten und titriert mit der $^1/_{10}$-Chromatlösung zurück. Der Endpunkt der Reaktion kann durch das allmähliche Verschwinden der blauen Farbe des Ferricyanids schneller festgestellt werden, als durch die direkte Titrierung mit Eisenlösung. Der Verbrauch der Eisenlösung wird nun auf die entsprechende Chromatlösung umgerechnet und von der Gesamtmenge der zugefügten

Chromatmenge abgezogen. Der Rest multipliziert mit 0,08 gibt das Gewicht des reduzierten Bichromats.

Ein Beispiel mag dieses genauer illustrieren.

5 ccm reiner Äthylalkohol (0,8344 spez. Gew. = 85,5 Gew.-p.z. Alkohol) auf 100 ccm aufgefüllt und von den letzteren 5 ccm, entsprechend 0,25 ccm des ursprünglichen Alkohols angewandt. Diese 0,25 ccm enthalten also 0,1783 g Äthylalkohol. Nach zweistündiger Oxydation läfst man 85 ccm Eisenlösung (1 ccm = 0,188 ccm Chromatlösung) hinzufliefsen (= 15,98 Chromat) und braucht zum Zurücktitrieren 3,3 ccm $^1/_{10}$ Chromatlösung.

Es sind also 25,33—15,98 = 9,35 ccm Chromatlösung, enthaltend 0,7480 g Bichromatlösung reduziert, entsprechend 419,6 p. z. Bichromat, welche vom Alkohol verbraucht wurden; d. h. 98,1 p. z. der angewandten Menge Alkohol wurden wiedergefunden.

Ein Muster reinsten Methylalkohols aus Wintergreenöl bereitet, mit dem spez. Gew. 0,8153 und dem Siedepunkt 66 ° C., verbrauchte nach halbstündigem Erhitzen 829,2 p. z. Bichromat, entsprechend 81,2 p. z. Methylalkohol. Nach einstündigem Erhitzen 891,5 p. z., entsprechend 93,8 p. z. Methylalkohol, und nach zweistündigem Erhitzen 908,8 p. z. Chromat = 97,3 p. z. reinem Methylalkohol, wobei alle Resultate auf wasserfreien Alkohol nach der HEHNERschen Tabelle berechnet sind.

Genau genommen sind jedoch die spez. Gewichte von Methyl- und Äthylalkohol nicht vollständig gleich. So berechnet ALLEN, dafs Methylalkohol bei 15,5 ° C. ein spez. Gew. von 0,8021 = 97,33 p. z. Äthylalkohol hat, so dafs die oben gefundenen Zahlen hiermit in vollkommener Übereinstimmung sind.

Hat man nun mit Mischungen von reinem Methyl- und Äthylalkohol zu thun, so würde sich die Rechnung folgendermafsen gestalten:

922,4 p. z. Bichromat werden von Methyl-, 427,8 von Äthylalkohol erfordert, die Differenz von 494,6 würde also 100 p. z. des reinen Methylalkohols anzeigen. Man zieht demnach 427,8 von dem bei irgend einem Muster gefundenen Prozentsatz ab und dividiert den Rest durch 4,946, um den Prozentgehalt an Methylalkohol, berechnet auf absoluten Alkohol, zu erhalten.

Bei der Schlufsberechnung berücksichtigt man dann noch, dafs 97,3 gefundener Methylalkohol 100 wirklichen Methylalkohol entsprechen, und erhält dann Resultate, welche für die Praxis hinlänglich genau sind. (*The Analyst.* 1887. Febr. 25.)

Vorschlag zur Bestimmung des Glycerins, von E. BAUMANN. Das Glycerin bildet beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge ein festes Estergemenge, welches zum gröfsten Teil aus Glycerindibenzoat besteht. Dieses kristallisiert aus Petroläther in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 70°; in Alkohol, Äther, Chloro-

form ist dieser Ester sehr leicht, in Wasser unlöslich. Er bildet nach der Analyse die Formel

$$C_3H_5\langle^{OH}_{(C_7H_5O_2)_2}.$$

Die Bildung der Glycerinester erfolgt sehr leicht; bei genügendem Überschufs von Benzoylchlorid wird das Glycerin der Lösung beinahe völlig entzogen. Filtriert man ab und schüttelt das Filtrat mit Benzoylchlorid und Natronlauge, so erhält man noch eine geringe Menge des Esters, und die Lösung ist dann frei von Glycerin. Man kann daher wahrscheinlich diese Reaktion, obwohl sie ein Gemenge von Estern liefert, benutzen, um in Getränken das Glycerin auf einfache Weise quantitativ zu ermitteln; es käme hierbei wesentlich darauf an, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen ein Produkt von konstanter Zusammensetzung gebildet wird. (*Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch.* 1886. **19.** 3221.)

Über eine Vereinfachung der Methode, Phosphorsäure direkt aus der Menge des Molybdänniederschlages zu bestimmen, speziell geeignet für die schnelle Analyse der Thomasschlacken, von E. Thilo. 2—5 g des im Achatmörser gut durchgeriebenen Schlackenpulvers werden in einen Mefskolben eingewogen, dessen Gröfse so gewählt ist, dafs nach späterem Aufschliefsen je 50 ccm $^1/_4$ g Schlacke gelöst enthalten. Unter fleifsigem Umschütteln werden ca. 20—50 ccm Salzsäure zugefügt und zum Kochen erhitzt.

Nachdem das Pulver vollkommen aufgeschlossen ist, gibt man etwas Salpetersäure zu, um das Eisenoxydul zu oxydieren, oder auch, wenn die Bestimmung nicht sehr eilt, zu gleichem Zwecke etwas chlorsaures Kali, worauf man natürlich im letzteren Falle das Chlor auszukochen hat.

Nach dem Kaltwerden oder Kaltmachen wird aufgefüllt, umgeschüttelt, 50 ccm in ein Becherglas pipettiert, hierauf Ammoniak im Überschüsse zugegeben, alsdann wieder mit Salpetersäure sauer gemacht, auf ca. 70° C. erwärmt, 50 ccm Molybdänmischung zugegeben und gut umgerührt. Nach ca. 5 Minuten wird filtriert, das Becherglas jedoch nicht durch Pinsel gereinigt, sondern nur mit 20 p. z. salpetersaures Ammon haltigem Wasser ausgespritzt, mit welcher Lösung auch Niederschlag und Filtrum bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen wird.

Hierauf wird der Niederschlag samt Filtrum in das vorher ausgespritzte Becherglas zurückgegeben und zur Bürette gebracht.

Das zur Titration verwendete Ammoniak ist ungefähr so gestellt, dafs 1 ccm desselben 0,0669 g Molybdänniederschlag zu lösen vermag, welche Menge im Resultate bei Titration $^1/_4$ g Schlacke 1 p. z. P_2O_5 entspricht. Eine solche Lösung enthält ca. 32 g NH_4OH pro 1 l. Die als Gegentiter verwendete Schwefelsäure ist so eingestellt, dafs 1 ccm derselben ca. 1 ccm der Ammoniaklösung entspricht. Der

gegenseitige Titer dieser Lösungen wird mit Hilfe von Lackmus genau festgestellt.

Die genaue Zahl, wieviel p. z. P_2O_5 einem ccm des titrierten Ammoniaks entsprechen, wird entweder durch direktes Titrieren einer abgewogenen Menge reinen trocknen Molybdänniederschlages bestimmt, oder unter Anwendung einer bestimmten Menge reinen phosphorsauren Natrons.

Im ersteren, schneller auszuführenden Falle fällt man eine Lösung reines phosphorsaures Natron mit überschüssiger Molybdänsäuremischung, filtriert den Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser gut aus, trocknet ihn so lange, bis er sich aus dem Filtrum auf ein Uhrglas oder dergleichen schütten läfst, in welchem Gefäfse man ihn mehrere Stunden auf 100 ° erhitzt. 1,339 g dieses Niederschlages, entsprechend 20 p. z. P_2O_5 im angenommenen Falle, werden in ein Becherglas eingewogen und 30 ccm der titrierten Ammoniaklösung zugegeben. Beim Umschwenken des Glases löst sich der Niederschlag sofort zu einer farblosen Flüssigkeit. Nachdem etwas Lackmustinktur zugegeben, titriert man mit der Schwefelsäure bis zum Eintritt der neutralen Reaktion; ca. 10 ccm sollen hierzu verbraucht werden.

Aus den verbrauchten ccm Säure wird die zur Sättigung derselben notwendige Anzahl ccm Ammoniaklösung berechnet und von den ursprünglich angewendeten 30 ccm abgezogen. Die Differenz beider Zahlen, welche die zum Lösen des Niederschlages erforderliche Anzahl ccm Ammoniak angibt, entspricht alsdann 20 p. z. P_2O_5, wozu annähernd 20 ccm verbraucht sein sollen.

Die bei den Analysen erhaltenen Niederschläge werden (genau ebenso, wie der beim Titerstellen mittels phosphorsauren Natrons erhaltene) inkl. Filtrum titriert und deren Phosphorsäuregehalt aus dem verbrauchten Ammoniak unter Zugrundelegung der Titerstellung berechnet.

Fehlerhafte Resultate könnten bei Phosphorsäurebestimmungen nach dieser Methode nur durch die Anwesenheit der SiO_2 bei der Molybdänfällung oder durch falsche Titerstellung hervorgegangen sein. (*Chem. Ztg.* 1887. 195.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Über saures Brot und die Kampescheholzreaktion, von W. C. Young. Wenn man die Kampescheholzreaktion zur Nachweisung von Alaun in Brot anwendet, so findet man häufig eine deutliche Blaufärbung, welche die Gegenwart von Alaun anzeigen soll, ohne dafs bei der nachherigen Analyse Alaun zu finden ist. Diese Erscheinung tritt namentlich bei saurem Brot auf, und ist daher die Kampescheholzreaktion allein nie und nimmer mafsgebend für die Gegenwart von Alaun, sondern hat stets nach einer derartigen Vorprüfung mit Kampescheholztinktur eine quantitative Analyse der Thonerde zu erfolgen. Man kann sich leicht von diesen oben geschilderten Vorgängen selbst überzeugen, wenn man reines Mehl und Brot, welches daraus gebacken,

einmal mit ganz verdünnter Essigsäure behandelt und das andre mal ohne diesen Zusatz läfst. Im ersteren Fall tritt die Reaktion mit Kampescheholz in bestimmter Weise sofort auf, während im letzteren Falle die Reaktion versagt. (*The Analyst.* 1887. Febr. 29.)

Bestimmung von Getreidemehl in Schokolade, von G. PENNETIER. Verf. behandelt ca. 2 g der feingepulverten Schokolade auf einem Filter mit Wasser behufs Lösung des Zuckers, dann mit Alkohol zur Entfernung des Farbstoffs und schliefslich mit Äther zur Lösung des Fettes. Sodann trocknet er das Filter und verreibt den Inhalt in einer Reibschale zu einem durchaus homogenen Pulver. 0,01 g dieses Pulvers wird in einer Achatreibschale successive mit 1, 2 u. s. w. 6 Tropfen einer Lösung verrieben, die man erhält, indem man eine Mischung von 1 Volumen Wasser und 2 Volumen Glycerin mit 5 p. z. der offizinellen Jodtinktur versetzt. Wenn das Reagens die Stärke gefärbt hat, so macht Verf. aus der Substanz 6 mikroskopische Präparate. Er bedient sich hierzu Lamellen von 22 mm Seite und beobachtet mit dem Objektiv 5 (alt), 7 (neu) von NACHET und dem Okular 1. Auf jedem der 6 Präparate wird die Anzahl der in 10 mikroskopischen Feldern enthaltenen Getreidestärkekörner gezählt, wobei man 3 auf der rechten, 3 auf der linken Seite und 4 in der Mitte nimmt und nur solche Körner zählt, deren Durchmesser zwischen 0,02 und 0,05 mm schwankt. Verf. gewinnt so eine Zahl a von Körnern, welche 60 Feldern des Mikroskopes korrespondieren, und erhält hieraus das Mittel $\frac{a}{60}$.

Zur Schätzung der Fälschung genügt dann der Vergleich dieser Zahl mit derjenigen, welche beim analogen Arbeiten mit den Typen erhalten sind.

Man kann so in Schokolade aufserordentlich geringe Mengen von Getreidemehl bestimmen, dagegen versagt das Verfahren, wenn der Gehalt an Mehl über 10 p. z. beträgt. In diesem Falle gelingt indes die Bestimmung leicht auf chemischem Wege. (*Monit. scientifique.* 1887. **31.** 249. *Chemik.-Ztg.* 1887. 29.)

Litteratur.

Die Technologie der Fette und Oele der Fossilien (Mineralöle) etc., von Dr. C. SCHAEDLER. Mit zahlreichen Illustrationen und mehreren Tafeln. 5. Lfg. Leipzig, BAUMGÄRTNERS Verlag. 1886.

Anknüpfend an die Besprechung der 4. Lfg. dieses Werkes (*Repert. d. anal. Chem.* 1886. S. 542) bemerken wir, dafs Verf. die Gewinnung des Paraffins aus den schweren Erdölen, die er S. 622 begann, hier auf 12 Seiten in eingehender Weise unter Vorführung recht anschaulicher Zeichnungen erläutert, um dann auf die Verwertung der Schmieröldestillationsrückstände, des Teers, Asphalts und Pechs überzugehen.

Interessant behandelt SCHAEDLER die Kapitel über die Statistik, ferner über die Verfrachtungsarten, sowie jene über die Lagerung der Erdölprodukte.

Die Gebr. NOBEL leiten das wasserhelle Kerosen durch eine Rohrleitung in die grofsen Reservoirs am Hafen, wo es in eisernen Dampfboten, welche aufser der Maschine und den Kesseln nur Räume zur Kerosenaufnahme haben, verfrachtet wird. Die Dampfbote schaffen die Ware über das kaspische Meer nach der Mündung der Wolga bis Astrachan, um von hier nach den an der Wolga gelegenen Haupteisenbahnstationen Zaritzin und Saratow transportiert zu werden, von wo die Weiterbeförderung in Zisternenwaggons geschieht.

Im IX. Abschnitte verbreitet sich der Verf. über die Verarbeitung des Erdwachses — Ozokerits — und über die Trennung der darin enthaltenen Stoffe in Benzin, Leuchtöl, Blauöl, Vaseline und Paraffin. Die vortreffliche Darstellungsweise, sowie das Zusammenhängende mufs bei diesem sonst in der Litteratur bisher arg vernachlässigten Abschnitt besonders hervorgehobeu werden.

Die Teergewinnung aus Stein- und Braunkohlen, aus bituminösem Schiefer und Torf wurde derart beschrieben, dafs dem Praktiker nicht schwer werden dürfte hiernach zu arbeiten.

Mit dem Kapitel über die Eigenschaften und die Verarbeitung der Teere schliefst diese Lieferung. — 2 Tafeln und eine grofse Zahl von schön ausgeführten Zeichnungen dienen zur Erläuterung des Textes. B.

Kleine Mitteilungen.

Zinngewinnung auf der Insel Banka. Der Zinnerzsand findet sich mit Quarzsand, Thon und Quarzgeschieben vermengt zwischen 1,5 und 3 oder zwischen 9—12 m und mehr unter der Oberfläche. Das durch Grubenbetrieb bei grofsen Wasserzuflüssen gewonnene Erz wird in einem Kanale verwaschen, dann getrocknet und in Öfen von 1,5—1,8 m Höhe, 2,5—3 m Länge und ungefähr halber Breite mit Holzkohlen zur Nachtzeit verschmolzen. Auf der Sohle des nach unten kegelförmig sich verengernden Ofens befindet sich eine den Abstich bildende Thonröhre, welche durch öfteres Einstofsen einer langen Stange immer offen erhalten wird. Hat sich der Stechherd vor dem Ofen mit Metall angefüllt, so wird dasselbe nach abgezogenen Unreinigkeiten in Sandformen gegossen. Die Schlacke wird nochmals geschmolzen und gibt dabei 4 p. z. Zinn. Das roh konstruierte Gebläse wird mit der Hand bewegt. Die Erzeugungskosten für 100 k Zinn betragen etwa 35 M., während der Marktpreis 170 M. ist. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **268.** 210.)

Sumpfgas in den Luftblasen unter dem Eis, von SCHELENZ. Häufig beobachtet man unter dem Eise hellere Stellen, von Luftblasen in oder unter der Eisfläche herrührend. In grofser Menge fanden sich dieselben in diesem Winter in einer in der Nähe Rendsburgs nördlich gelegenen Ausbuchtung der Eider, der sogen. „Armsünderbucht.“ Dieselbe ist seit einigen Jahren dazu bestimmt, den Schlick, den grofse Baggermaschinen vom Boden verflachter Fahrwasserstellen heraufholen, aufzunehmen, indem die beladenen „Baggerschuten“ in dieselbe hineinfahren und ihren Inhalt durch Fallenlassen ihres in Scharnieren beweglichen Bodens versinken lassen. Dafs dieser Schlick, zum gröfsten Teil sicher verwesende organische Substanzen, viel Sumpfgas produzieren würde, war anzunehmen und der Gedanke, dafs dasselbe in den Eisluftblasen enthalten sein würde, lag nahe, ebenso wie die Art des Beweises. Bohrt man mit einem eisernen Stachel (Stockspitze etc.) ein

Loch in das Eis bis in die Blase, was sehr leicht ist, so entweicht das in ihr enthaltene Gas gelegentlich recht heftig und brennt, angezündet, häufig so intensiv wie die Flamme einer Lötlampe. Nimmt man statt des eisernen Dorns ein schräg zugespitztes dünnes Gasrohr, so kann man dieselbe Erscheinung bequemer an der Spitze des Rohres hervorrufen. (*Arch. d. Pharm.* 1887. 127.)

Ist Verkauf von trübem Bier strafbar? Verschiedene Gastwirte hatten sich zu verantworten, weil sie total trüb gewordenes, verdorbenes, einen üblen Geruch und ekelerregenden Geschmack besitzendes Bier, welches sie aus der von Vequelschen Brauerei zu Hohenkammer zu einem billigeren Preise bezogen hatten, zum Ausschanke brachten.

Mehrere Personen erlitten nach dem Genusse dieses Getränkes Unterleibsbeschwerden, Blähungen, Leibweh und Durchfall.

Der Hauptangeklagte, Braumeister der von Vequelschen Brauerei, gibt an, das Bier sei nur erkältet gewesen, der schlechte Geschmack rühre von einer neuen Bierkühle her. Auf Befragen der andern Angeklagten, warum sie von der schlechten Qualität des Bieres keine Anzeige erstattet hätten, erwiderte einer derselben, er habe erst warten wollen, ob jemand krank wird. Ein andrer Angeklagter antwortete auf die Frage, ob sich die Leute über die trübe Farbe des Bieres nicht beschwert hätten: „Ich habe es ihnen in Maſskrügen gegeben, da haben sie es nicht gesehen.“ Groſse Heiterkeit erregte die Aussage eines als Zeugen vernommenen Bürgermeisters, der angab, er habe sich den Geruch aufgeschrieben, und dann vorlas „es habe das Bier einen geschmackswidrigen Geruch gehabt.“

Von den vernommenen Sachverständigen fand der Kgl. Bezirksarzt Dr. Karl Bruck in Freising das Bier trübe, von widerlichem, fahlem Geschmack und einen hefenreichen Bodensatz von 2 p. z. enthaltend; dasselbe war nach seinem Gutachten gesundheitsschädlich und zur Verleitgabe nicht mehr geeignet.

Dr. Emmerich, Assistent der chemischen Veruchsstation München, gibt an, daſs nicht alle hefenhaltigen Biere gesundheitsschädlich seien, und sucht die schlechte Qualität des Bieres in einem Fehler in der Zubereitung desselben. Ob das fragliche Bier gesundheitsschädlich sei, könne er nicht bestimmt feststellen. Es gebe auch Hefeteilchen, die im Biere keine Nachteile für die Gesundheit hervorriefen, z. B. bei der Gose.

Der Staatsanwalt beantragte für den Braumeister eine Geldstrafe von 150 M., für einen der Gastwirte 25 M. und für die übrigen fünf je eine Geldbuſse von 50 M.

Der Gerichtshof erkannte für sämtliche Angeklagte auf Freisprechung, da das Bier wohl von schlechter Qualität, aber nicht nachweislich verdorben, bezw. gesundheitsschädlich gewesen sei. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1887. 149.)

Chronik der Verfälschung von Lebensmitteln etc. Die Stratkammer in Mülhausen i. E. verurteilte den Weinhändler Franz Xaver Nithard daselbst wegen Weinfälschungen in 50 Fällen und Betruges in 30 Fällen zu 30000 Mark Geldbuſse und 1 Monat Gefängnis. Sein Sohn Ed. Nithard war im Dezember 1885 ebenfalls zu 60000 Mark Geldbuſse und 18 Monaten Gefängnis verurteilt worden. (*Industr.-Bl.* 1887. 5.)

Die Strafkammer des Landgerichts zu Konstanz hat den Weinhändler Jakob Honsell am 4. d. M. wegen Weinschmiererei und mehrfachen Betruges zu einer Gesamtstrafe von 4 Monaten und 7 Wochen Gefängnis und 500 Mark Geldstrafe, den Kaufmann Karl Bastert von Höchst und den Reisenden Jakob Ritter von Heidelberg wegen Beihilfe, ersteren zu 20 Mark, letzteren zu 150 Mark Geldstrafe verurteilt. (*Industr.-Bl.* 1887. 5.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium
der
Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 12. VII. Jahrgang. 26. März 1887.

Vereinsnachrichten.

In den nächsten Tagen wird sämtlichen Mitgliedern des Vereins analytischer Chemiker die auf der letzten Generalversammlung vom Verein prämiierte Preisschrift über Kakao und dessen Präparate von Hamburg aus gratis zugesandt werden.

Der Geschäftsführer.

Original-Abhandlungen.

Über chemische Analysen verschiedener Getreidearten.

(Fortsetzung und Schlufs.)

Hafer (Avena sativa)[1] variiert in betreff des Gehaltes an Stärkemehl ebenfalls sehr, und sind die Resultate laut Analyse von bekannten Analytikern höchst wichtig, indem sie den Beweis liefern, dafs diese Getreideart auch sehr den klimatischen Bodenverhältnissen unterworfen ist und diese einen bedeutenden Einflufs auf das Wachstum ausüben.

Hermbstädt fand folgende Zahlen im amerikanischen Hafer, wie im hiesigen Hafer, und zwar in 16 Lot[2]:

Amerikanischer Hafer:

Lot	Quent	Gran	
0 Lot,	1 Quent,	5 Gran	natürl. Feuchtigkeit
1 —	3 —	0 —	Weiche, d. Kleber sehr ähnl. Substanz
0 —	1 —	20 —	Eiweifsstoff
2 —	0 —	0 —	Pflanzenschleim
0 —	3 —	0 —	Schleimzucker
8 —	2 —	0 —	Amylum
0 —	1 —	5 —	Faserteile
0 —	0 —	45 —	Verlust
16 Lot,	0 Quent,	0 Gran.	

Hafer:

53,12 p. z.	Stärkemehl
10,93 p. z.	Kleber
2,08 p. z.	Albumin
4,68 p. z.	Dextrinzucker
12,50 p. z.	Dextringummi
1,69 p. z.	Hülse
13,31 p. z.	Wasser
1,69 p. z.	Verlust
100,00 p. z.	

[1] Das Vaterland des bei uns gebauten Hafers (Avena sativa), von dem es mehrere Sorten gibt, scheint unbekannt zu sein; es existiert aber noch eine Art von Hafer, der wildwachsend auf der Insel Juan Fernandez an der Küste von Chili angetroffen wird.

[2] Das alte Medizinalgewicht ist: 1 Unze = 2 Lot, 1 Lot = 240 Gran, 1 Drachme = 60 Gran und 1 Skrupel = 20 Gran.

VOGEL analysierte, dafs 100 Teile Hafer 66 Teile Mehl und 34 Teile Kleie geben. Das Mehl enthielt nach

VOGEL:

2,00 p. z.	fettes grünes Öl
8,25 p. z.	bitteres Extrakt u. Zucker
2,50 p. z.	Gummi
4,30 p. z.	eine graue Subst., mehr dem koagul. Pflanzeneiweifs als Pflanzenschleim ähnlich
59,00 p. z.	Stärke
23,95 p. z.	Feuchtigkeit und Verlust
100,00 p. z.	

PAYEN:

60,59 p. z.	Stärkemehl
14,39 p. z.	Gluten u. andre stickstoffhaltige Substanzen
9,25 p. z.	Dextrin u. gleichart. Subst.
5,50 p. z.	Fettstoffe
7,06 p. z.	Cellulose
3,25 p. z.	Kieselerde, Phosphate von Magnesia, v. Kalk. Lösliche Salze v. Pottasche, v. Soda
100,04 p. z.	

Nach MÄRKER enthält der Hafer im Durchschnitt:

12,000 p. z.	Proteïnstoffe
6,000 p. z.	Fett
56,600 p. z.	Stärkemehl inkl. stickstofffreie Extraktstoffe
9,000 p. z.	Holzfaser
2,700 p. z.	Asche
13,700 p. z.	Wasser
100,000 p. z.	

J. KÖNIG fand nach 54 Analysen verschiedener Sorten folgende Zusammensetzung des Hafers im Mittel:

12,92 p. z.	Wasser
11,73 p. z.	Stickstoffsubstanz
6,04 p. z.	Fett
51,17 p. z.	Stärkemehl
2,22 p. z.	Zucker
2,04 p. z.	Dextrin + Gummi
10,83 p. z.	Holzfaser
3,05 p. z.	Asche
100,00 p. z.	

KELLER senior:

14,200 p. z.	Wasser
61,900 p. z.	Stärkemehl + Dextrin
11,200 p. z.	stickstoffhaltige Substanz
6,100 p. z.	Fett
3,500 p. z.	Celluse
3,100 p. z.	Asche
100,000 p. z.	

KELLER junior:

12,500 p. z.	Wasser
11,400 p. z.	Stickstoffsubstanz
6,010 p. z.	Fett
53,540 p. z.	Stärkemehl
1,708 p. z.	Zucker
1,802 p. z.	Dextrin + Gummi
10,040 p. z.	Cellulose
3,000 p. z.	Asche
100,000 p. z.	

Die Stickstoffsubstanz des Hafers besteht nach H. RITTHAUSEN und U. KREUSLER nur aus dem Pflanzenleim (Gliadin mit sehr hohem Schwefelgehalt 1,66 p. z. statt 0,85 p. z. beim Weizen) und dem Pflanzenkasein, welches die Zusammensetzung des Legumins, sonst aber die Eigenschaften des Glutenkaseins besitzt. Gliadin ist nur in verhältnismäfsig geringer Menge vorhanden. Durch den hohen Gehalt an Kasein resp. Legumin steht der Hafer den Hülsenfrüchten sehr nahe.

NORTON und FROMBERG geben aufserdem im Hafer noch 0,46—2,17 p. z., W. PILLITZ 2,30 p. z., VON BIBRA im Hafermehl 1,24—1,52

p. z. Albumin an. Ebenso zeichnet sich der Hafer durch einen höheren Fettgehalt vor den andern Getreiden aus.

An Zucker wurden von J. König im Hafer nach sechs Bestimmungen 0,32—6,00 p. z. gefunden, an Gummi + Dextrin 1,25—4,51 p. z., und würden hiernach die im Mittel angegebenen N-freien Extraktstoffe von 55,43 p. z. zerfallen in:

Stärke 51,17 p. z., Zucker 2,22 p. z., Dextrin + Gummi 2,04 p. z.

von Bibra fand im Mittel von 5 Bestimmungen auf den Gehalt an Stärkemehl in 100 p. z. Hafermehl 67,57 p. z. und in der Kleie 32,43 p. z.; hiergegen Norton im Hafermehl 76,28 p. z. Stärkemehl und in der Kleie 23,68 p. z. Stärkemehl.

J. König hatte nach sechs Analysen folgendes Ergebnis in 100 p. z. Hafermehl:

10,07 p. z. Wasser
14,29 p. z. Stickstoffsubstanz
5,65 p. z. Fett
2,25 p. z. Zucker
3,07 p. z. Gummi + Dextrin
60,41 p. z. Stärke
2,24 p. z. Holzfaser
2,02 p. z. Asche.

Buchweizen.

Auch diese Frucht[3] dürfte dem Gehalte an Stärkemehl nach ebenfalls von gewisser Wichtigkeit sein, da dieselbe in der Praxis teilweise Verwendung findet; so haben die Analytiker von Bibra, H. Ritthausen, König, Krocker, Zenneck den Buchweizen einer genauen Untersuchung auf die wichtigsten Bestandteile geprüft, und sind die gefundenen Zahlen bezugnehmend auf den Stärkemehlgehalt, namentlich wegen der Verschiedenheit dieser für denjenigen, der in der Technik sich beschäftigt, immerhin von gewissem Werte.

von Bibra gibt im Buchweizenmehl 0,34—0,44 p. z. Albumin, 0,91—1,20 p. z. Zucker und 2,85—3,08 p. z. Gummi an. Nach H. Ritthausen gehört der Buchweizen auf sein Verhalten der Proteïnstoffe hin zu den Leguminosen, indem er keine, oder nur sehr geringe Mengen in Weingeist lösliche Proteïnkörper enthält. Was sich in Weingeist löst, teilt die Eigenschaften des Legumins.

H. Ritthausen rechnet den vorwiegenden Proteïnstoff (5,65 und noch mehr) wegen des hohen Schwefelgehaltes nicht zum Legumin, sondern zu dem Glutenkasein.

König hat folgende Zahlen laut 4 Analysen gefunden und wären diese im Mittel:

---

[3] Es gehört freilich der Buchweizen (Polygonum fagopyrum) eigentlich nicht zu den Cerealien oder Halmfrüchten, sondern zu der Pflanzenfamilie der Polygonaceen. Der Buchweizen kann aber immerhin im weitesten Sinne zu den Getreidearten gerechnet werden, indem er als ein beliebtes Nahrungsmittel gilt, und findet aus diesem Grunde auch hier seinen geeigneten Platz. Es ist der Buchweizen zuerst aus Asien nach Europa importiert. Man hat aufser dem Polygonum fagopyrum auch den Polygonum tartaricum.

11,36	p. z.	Wasser
10,58	p. z.	Stickstoffsubstanz
2,79	p. z.	Fett
55,84	p. z.	stickstofffreie Extraktstoffe
16,52	p. z.	Holzfaser
2,91	p. z.	Asche
100,00	p. z.	

Nach KROCKER sind im Korn 44 und im Mehl 65 p. z. Stärkemehl enthalten, und kann man mit Zuversicht annehmen, daſs die näheren Bestandteile des Buchweizens sich denen der andern ziemlich gleich verhalten, namentlich stimmt er in seiner spezifischen Dichtigkeit mit dem Roggen annähernd überein.

ZENNECK fand im Buchweizen:

0,3636	p. z.	Harz
10,4734	p. z.	Pflanzenleim
0,2272	p. z.	Pflanzeneiweiſs
2,5378	p. z.	Extraktabsatz
3,0861	p. z.	zuckerhaltige Extraktstoffe
2,8030	p. z.	Schleim und Gummi
52,2954	p. z.	Stärke
26,9341	p. z.	Pflanzenfaser
1,2500	p. z.	Verlust.

KÖNIG hatte folgendes Resultat von 10 Analysen Buchweizen, Buchweizenmehl I und Kleie II im Durchschnitt:

I.

14,27	p. z.	Wasser
9,28	p. z.	Stickstoffsubstanz
1,89	p. z.	Fett
1,06	p. z.	Zucker
2,95	p. z.	Gummi + Dextrin
68,45	p. z.	Stärke
0,98	p. z.	Holzfaser
1,21	p. z.	Asche.

II.

16,00	p. z.	Wasser
16,70	p. z.	Stickstoffsubstanz
4,30	p. z.	Fett
45,30	p. z.	Zucker, Gummi + Dextrin und Stärke
14,30	p. z.	Holzfaser
3,40	p. z.	Asche.

Reis.

Der Reis [4] bietet für den Chemiker auch ein höchst interessantes Gebiet sowohl in der Wissenschaft als in der Technik, und dürften namentlich die einzelnen Resultate der Analysen bedeutender Analytiker hierzu hinreichenden Stoff geben. BRACONNET analysierte zwei Sorten von Reis und hatte folgende Zahlen in Carolina (Nord-Amerika) gefunden, als:

[4] Der Reis (Oryza sativa) treibt etwa 1,5—2 m hohe, etwas stärkere Halme als der Weizen, mit schwefelähnlicher Blüte und denen des Hafers ähnlichen Ähren, die aber viel dichter und büschelförmiger sind. Es dient der Reis in China, Japan, Ostindien und andern ostasiatischen Ländern zum groſsen Teil der Bevölkerung als Nahrungsmittel, ist aber bereits seit 1693 in Europa angebaut.

I.		II.	
85,07 p. z.	Stärkemehl	83,80 p. z.	Stärkemehl
3,60 p. z.	Kleber	3,60 p. z.	Kleber
4,80 p. z.	markiges Gewebe	4,80 p. z.	markiges Gewebe
0,29 p. z.	Dextrinzucker	0,50 p. z.	Dextrinzucker
0,71 p. z.	Dextringummi	0,10 p. z.	Dextringummi
0,13 p. z.	ranziges, fettes Öl	0,25 p. z.	ranziges, fettes Öl
0,40 p. z.	phosphorsauren Kalk	0,40 p. z.	phosphorsauren Kalk
5,00 p. z.	Wasser	7,00 p. z.	Wasser
100,00 p. z.		100,00 p. z.	

PAYEN:

89,15 p. z.	Stärkemehl
7,05 p. z.	Gluten und andre stickstoffhaltige Substanzen
1,00 p. z.	Dextrin und gleichaltrige Substanzen
0,80 p. z.	Fettstoffe
1,10 p. z.	Cellulose
0,90 p. z.	Kieselerde, Phosphate von Magnesia, von Kalk. Lösliche Salze von Pottasche, von Soda.
100,00 p. z.	

KÖNIG fand:

in Reiskorn:		in Kochreis:	
13,23 p. z.	Wasser	14,41 p. z.	Wasser
7,81 p. z.	Stickstoffsubstanz	6,94 p. z.	Stickstoffsubstanz
0,69 p. z.	Fett	0,51 p. z.	Fett
76,40 p. z.	stickstofffreie Extraktstoffe	77,61 p. z.	stickstofffreie Extraktstoffe
0,78 p. z.	Holzfaser	0,08 p. z.	Holzfaser
1,09 p. z.	Asche	0,45 p. z.	Asche
100,00 p. z.		100,00 p. z.	

KELLER senior:

13,700 p. z.	Wasser
7,800 p. z.	Stickstoffsubstanz
0,200 p. z.	Fett
74,500 p. z.	Stärkemehl und Dextrin
3,400 p. z.	Cellulose
0,400 p. z.	Asche
100,000 p. z.	

W. PILLITZ fand im Reiskorn 0,41 p. z. Pflanzenalbumin, 1,11 p. z. Dextrin und nur Spuren von Zucker.

v. BIBRA gibt für aus ostindischem Reis hergestellte Mehle folgende Zahlen im Mittel zweier Analysen an:

14,15 p. z.	Wasser
7,43 p. z.	Stickstoffsubstanz
0,89 p. z.	Fett
0,34 p. z.	Zucker
1,87 p. z.	Gummi
75,41 p. z.	Stärke + Cellulose + Asche.

Von der Stickstoffsubstanz waren 0,07 p. z. in Wasser löslich (Albumin), 0,69 in Alkohol.

Die wichtigsten Getreidearten sind in dieser Abhandlung hervorgehoben worden, so daſs der Leser ein reichhaltiges Feld hat,

um nach Aufstellung der verschiedensten Cerealien sich von jeder einzelnen Frucht ein klares Bild über den Gehalt von Stärkemehl zu machen, um diese bei Benutzung in der Technik mit Vorteil verwerten zu können. Unterziehen wir den Weizen nur einer näheren Betrachtung auf seinen Gehalt an Stärkemehl, so finden wir den Analysen nach bestätigt, dafs die bedeutendsten Autoritäten in der Chemie immerhin ein annäherndes Resultat, bezugnehmend auf den Stärkemehlgehalt konstatierten, doch dürfte es für den Gewerbetreibenden von Wichtigkeit sein, wenn eine jede Getreideart vor dem eigentlichen Gebrauche in der Praxis einer Analyse unterworfen würde, um wegen der einzelnen Extraktstoffe, die häufig auf den Gärungsprozefs nachteilig wirken, eine bessere Übersicht zu gewinnen und diesen dann im geeigneten Falle wirksam entgegen zu treten.

Berlin, März 1887. WILHELM KELLER.

Pipetten ohne Marken.

In Laboratorien, welche hunderte von Analysen derselben Art auszuführen haben, beim Aichen von Kolben und in zahlreichen andern Fällen wendet man schon seit langer Zeit Pipetten an, welche, für den ständigen Gebrauch bestimmt, die Nachfüllung aus einem Vorratsgefäfs mit Hilfe einer Hebervorrichtung gestatten. Ein gewöhnliches mit zwei Marken versehenes derartiges Mefsinstrument trägt unten einen Ansatz nebst Schlauch, durch den die Flüssigkeit nachströmt, wenn der angebrachte Hahn geöffnet wird. Die Entleerung erfolgt wie bei Büretten üblich. Es leuchtet ein, dafs das zweimalige Ablesen an Teilstrichen dem raschen Arbeiten hinderlich ist, weil es Aufmerkmerksamkeit und damit Zeit erfordert. Ein Ersatz der Marken für den in Rede stehenden Fall durch eine selbstthätige Einstellung schien daher sehr wünschenswert. Es lag in erster Linie nahe, an Stelle der oberen Marke die Vorrichtung anzubringen, welche der eine von uns bereits vor längerer Zeit beschrieben hat [1] und die, wie sich später zeigte, mehrere Laboratorien unabhängig voneinander eingeführt hatten. [2] Unbefriedigt ist bisher der Wunsch geblieben, auch die untere Marke der Pipette zu vermeiden und so das Ablesen beim Abmessen überhaupt in Wegfall zu bringen. Wir geben im folgenden die Abbildung und Beschreibung eines Apparates, welcher diese Aufgabe löst. Wie sich zeigen wird, ist durch die ausgeführte Abänderung nicht allein an Leichtigkeit, sondern auch an Genauigkeit des Arbeitens gewonnen worden.

Aus dem in der Zeichnung Fig. 2 weggelassenen Vorratsgefäfs fliefst die abzumessende Säure od. dgl. durch *d* ein, wenn bei *A* geöffnet wird. Ist die Pipette noch völlig leer, so läfst man die Flüssig-

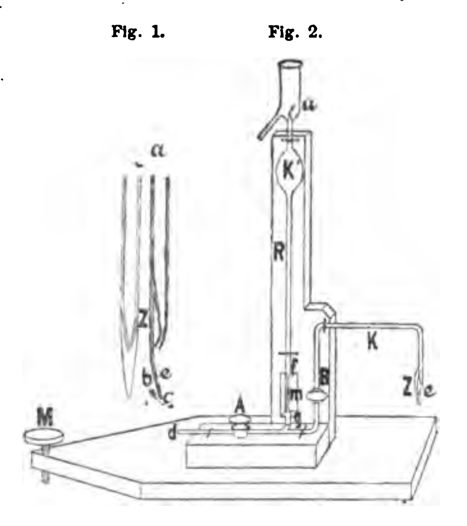
---

[1] F. W. DAFERT. *Chemiker-Ztg.* 1886. S. 340.

[2] Beispielsweise die Münchener und die Bonner Versuchsstation. F. SOXHLET empfiehlt sie für das Abmessen des Äthers bei seinem aräometrischen Milchfettbestimmungsverfahren. Vgl. diese Zeitschr. 1886. S. 637.

keit so lange durch *K* steigen, bis der Heber völlig gefüllt ist, und schliefst hierauf *B* ab. Es erfolgt nun Füllung bis *a* und Überfliefsen. Währenddem wird bei *A* geschlossen und die Pipette ist zum ununterbrochenen Gebrauch bereit. Öffnet man nämlich jetzt *B*, so tritt rasch Entleerung bis *m* ein, thut man danach dasselbe mit *A* (natürlich nach vorhergehendem Abschlufs von *B*), füllt sich die Vor-

Fig. 1. Fig. 2.



richtung wieder u. s. f. Die jedesmal bei *e* ausströmende Menge ist stets genau dieselbe, wenn die Temperatur gleich bleibt, und die noch zu gebenden höchst einfachen Vorsichtsmafsregeln beachtet werden.

Wesentlich für die Richtigkeit des Mefsinstrumentes ist die nicht zu grofse und nicht zu geringe Weite [3] des Rohres *R* bei der mit *m* bezeichneten Einstellungsmarke (auf die wir noch zu sprechen kommen werden) und die Beschaffenheit der Ausflufsspitze. Ferner mufs natürlich die ganze Vorrichtung stets dieselbe Lage haben. Wünschenswert, weil die Raschheit des Ausfliefsens befördernd, ist möglichste Länge und nicht zu grofse Enge von *R*, sowie Vermeidung unnützer Reibung im Heber *K*, ebenfalls durch Wahl passender Röhren und einer nicht zu engen Spitze *e* bewirkt. Dafs die Glashähne — wenn solche angewendet werden [4] — Bohrungen von entsprechender Weite haben müssen, ist überflüssig, zu betonen.

Die Lage der Pipette, welche an einem soliden Holzstativ befestigt ist, läfst sich mit Hilfe der Schraube *M* verändern. Sie ist richtig, wenn die Flüssigkeit nach dem Öffnen von *B* in *R* bezw. *fg* genau bis zur Marke *m* sinkt. Durch die letztere bewirkt man ein für

[3] Wir wählten mit gutem Erfolge für das Rohr *R* 5—6 mm, für das bei *m* eingesetzte enge Rohr *fg* 2—2½ mm lichte Weite.

[4] Siehe weiter unten.

allemal die Einstellung. Sie hat nur den Zweck die Pipette für jede Art von Lösung, Säure u. s. w. anwendbar zu machen. Bis *m* reicht das ausgewogene Volumen. Bei Flüssigkeiten mit andrer Kapillardepression als die des Aichmittels (des Wassers) würde infolge der Kapillarerscheinungen der Flüssigkeitsspiegel im Rohre *R* nach erfolgtem Ausfluſs nicht bei *m* sondern anderwo — höher oder tiefer — zur Ruhe kommen. Die dadurch bewirkten Fehler in der Raummenge des Ausflieſsenden lassen sich durch einfache Drehung von *M* leicht ausgleichen. Es senkt oder hebt sich *e*, und man braucht nur die Schraube entsprechend zu richten, um wieder die genaue Einstellung, d. i. das Sinken des Niveaus in *R* bis zur Marke *m* zu erreichen. Dasselbe hat zu geschehen, wenn man die Pipette von ihrem Platz rückt. Ein Blick auf die Marke *m* gestattet zudem jederzeit die Richtigkeit der Abmessungen zu kontrollieren, wenn Zweifel aufkommen sollten.

Die Ausfluſsspitze hat die in Fig. 1 ersichtlich gemachte Form, und zwar aus folgendem Grunde. Wie bei jeder genauen Vollpipette wird auch in unserm Fall mit dem sogenannten „Abstrich“ gearbeitet. Es ist nun klar, daſs bei einer einfachen Spitze die Menge des Abstreichbaren von der Art des Abstreichens abhängt. Durch Andrücken des Gefäſses an die Spitzenöffnung beim Vorbeibewegen gelingt es aus dem Heber *K* noch mehr als 1 ccm „abzustreichen.“

Diesen Unregelmäſsigkeiten ist durch die Glaszunge *Z* vorgebeugt. Dieselbe lehnt sich fest gegen die Spitze und verhindert Verschiedenheiten des Abstrichs. Das Gefäſs, in das die abgemessene Flüssigkeit flieſst, wird nach dem Ausfluſs an die mit *b* bezeichnete Seite der Zunge angelegt, wodurch völlige Gleichheit des bei *c* hängenbleibenden Tropfens erzielt wird.

Warum wir die Röhren *R* und *K* möglichst weit, erstere auch lang wählen, bedarf wohl kaum der Erläuterung. Die Ausflieſsgeschwindigkeit hängt sehr stark vom Druck ab, und bei engen Röhren, sowie beim Anbringen der Kugel *K* nicht weit über der Öffnung *e* ist derselbe daher äuſserst gering. Abgesehen von dem Zeitverlust, den das langsame Ausflieſsen verursacht, erhält man den „Nachlauf“ hierbei mit in die abgemessene Flüssigkeitsmenge. Der letztere ist nun bei verschiedenen Flüssigkeiten verschieden groſs, und wenn die Differenzen auch vielleicht meist zu vernachlässigen sein werden, ist es doch angezeigt ihn zu vermeiden.[5]

Der Zweck der Verengung bei *m* ist ohne weiteres nicht verständlich. Die Erfahrung lehrte ihre Notwendigkeit, und bei richtiger Überlegung leuchtet auch ihre Wirksamkeit ein. In weiten Röhren bedingen die Schwankungen des sinkenden und dann um die Ruhelage oscillierenden Flüssigkeitsspiegels bei *m* geringe aber merkliche Fehler, die in engen Röhren wegfallen, weil diese Schwankungen viel kleiner werden und keinen so groſsen Raum umfassen. Ein von *f*

---

[5] Es kann sogar sein, daſs die Menge des Nachlaufes unter sonst gleichen Verhältnissen in ein und derselben Pipette mit der Zeit anders wird.

gegen m in Bewegung befindliches Teilchen steht unter dem Einfluſs:

der Schwerkraft S + der bei $m = 0$ werdenden saugenden Kraft des Hebers H — der Reibung L.

In gleichmäſsig weitem Rohre R ist L viel kleiner als bei der von uns gewälten Form. Ist bei m das Rohr K verengt, so tritt gerade im entscheidenden Moment (bei m und vor m) eine Zunahme von L und damit die gewünschte Ruhe in den Bewegungen des Flüssigkeitsspiegels ein.

Beim Arbeiten mit der sich selbsteinstellenden Pipette ist die bereits betonte Art des Abstreichens und der richtige Zeitpunkt für das Schlieſsen von B zu beachten. Wenn von der Zunge Z nichts mehr abtropft, schlieſst man B und streicht dann mit dem Gefäſs in der Fig. 1 durch die punktierte Pfeillinie angezeigten Richtung. An der mit e bezeichneten Seite abzustreichen ist nicht empfehlenswert.[6] Zögert man längere Zeit mit dem Abdrehen des Hahnes B so läuft man Gefahr etwas vom „Nachlauf“ in das Abgemessene zu erhalten.

A ist in der Zeichnung als Glashahn dargestellt. Es kann an Stelle dessen ohne weiteres ein Quetschhahn treten. Auch B dürfte sich für gewöhnliche Zwecke durch einen solchen ersetzen lassen. Nur ist dann für eine solide Festlegung der Spitze e zu sorgen. Auch muſs der angewandte Kautschukschlauch recht geringe Weite haben. Erfahrungen in diesem Punkte fehlen uns übrigens.

Die Genauigkeit unsrer Pipette entspricht den zulässigen gröſsten Anforderungen. Wir haben zu ihrer Prüfung verschiedene Bestimmungen ausgeführt, die hier mitgeteilt seien. Hierbei haben wir uns auch von ihrer Handlichkeit und Bequemlichkeit überzeugt.

Die jedesmal aus einer unsrer Versuchspipetten ausflieſsende Säuremenge entsprach 29,54, 29,55, 29,56, 29,54, 29,55 ccm Barytlösung. Die Wassermengen, welche sie faſste, wurden abgewogen. Wir erhielten bei gleicher Temperatur 27,6172, 27,6174, 27,6161 g Wasser. Bei einer andren Pipette betrugen die ausflieſsenden Mengen bei 6° C. 17,9663, 17,9665, 17,9652, 17,9656, 17,9660, 17,9663, 17,9657, 17,9662 und 17,9680 g. Der gröſste (nebenbei nur einmal beobachtete) Unterschied ist hiernach 0,0028 g. Für gewöhnlich bewegen sich die Differenzen unter 0,001 g. Wie man zugeben wird eine befriedigende Übereinstimmung.

Obgleich es uns schon von vornherein nicht wahrscheinlich schien, daſs die gewöhnlichen Pipetten u. dgl. genauer sind, haben wir noch einige diesbezügliche Orientierungsversuche ausgeführt. Es schien uns dies schon deshalb von Nutzen, weil um alltäglich gebrauchte Dinge häufig mauerfeste Legenden gewoben sind, die sich der Einführung einer Neuerung um so hinderlicher entgegen zu stellen pflegen, als es ihnen an experimenteller Begründung mangelt.

Eine Pipette mit einer Marke und kapillarer Ausfluſsspitze ent-

---

[6] Die Differenzen (siehe unten) stellen sich dann folgendermaſsen: 24,9591, 24,9750, 24,9910 und 24,9609 g.

hielt nach drei ausgeführten Wägungen: 19,9933, 19,9970, 19,9991 g Wasser. Gröfste Differenz: 0,0058 g. Bei ungeschicktem Gebrauch, d. h. langsamem Ausflufs erhielten wir 20,0401 g Wasser, also unstatthaft mehr.

Bei Pipetten mit zwei Marken betrug bei sehr vorsichtigem aber gewandtem Arbeiten die Differenz blofs 0,0034 g (19,9731 g gegen 19,9697 g). Sie wuchs bei langsamerer, unsicherer Handhabung und betrug bei richtiger Ablesung der Marken aber langsamem Ausflufs gegen den Mittelwert aus obigen Zahlen 0,0246 g (19,9964 g und 19,9956 g), allerdings untereinander gut übereinstimmend.

Noch schlechtere Zahlen erhält man naturgemäfs bei Büretten mit Schwimmer, die Richtigkeit des letzteren vorausgesetzt.[7] Es ergaben unsre Wägungen: 24,9539, 24,9727, 24,9770, 24,9879, 24,9296, 24,9420, 24,9579 und 24,9348 g. Sonach ist der mögliche Fehler hier 0,0583 g = 0,23 p. z. der Gesamtmenge des Abzumessenden.

Die mitgeteilten Zahlen zeigen, dafs bei richtiger Handhabung unsre Pipette mit Selbsteinstellung mindestens so genau wie die gebräuchlichen Pipetten und weit genauer als alle andern hierhergehörigen Mefsinstrumente ist. Sie hat eben den Vorteil keinerlei besondere Übung des mit ihr Arbeitenden vorauszusetzen.

Die Firma C. Gerhardt, Marquarts Lager in Bonn, welche sich mit der Herstellung und dem Vertrieb des beschriebenen Apparates beschäftigt, hat mit unsrer Einwilligung ein Patent auf denselben angemeldet.

Poppeldorf-Bonn a. Rh., im März 1887.

A. Beutell und F. W. Dafert. (Ref.)

Die Zwischendecken unsrer Wohnungen.

In Nr. 8 S. 117 dieser Zeitschrift greift Herr A. Wagner (München) einige Punkte meiner Arbeit:

„Hygienische Anforderungen an die Zwischendecken der Wohnhäuser“ *Archiv für Hygiene*. V. an. Wie ich zu der Ehre dieses Angriffs komme, wird mir aus demselben allerdings nicht klar; hauptsächlich wird mir zur Last gelegt, dafs ich unter den Forderungen Prof. Hartigs an Zwischendecken zur Verhütung des Hausschwammes auch angeführt habe, dafs er vor der Verwendung von Koks wegen ihres Gehaltes an kohlensaurem Kali warnt, ohne diese Angabe einer Kritik zu unterwerfen. Diese Förderungen Hartigs sind in meiner Arbeit unter Anführungszeichen wiedergegeben, so dafs man mich doch kaum für einen etwaigen kleinen Fehler darin verantwortlich machen kann, um so mehr, da alle diese Forderungen gestützt auf gründliche botanische Versuche über die Entwickelung von Hausschwamm aus Sporen in diesen Materialien aufgestellt sind.

---

[7] Bei falschen Schwimmern (z. B. bei nicht völlig untertauchenden) sind die Fehler noch viel gröfser.

Wenn also Prof. HARTIG als Botaniker die von ihm gefundenen wichtigen Thatsachen vielleicht chemisch nicht vollkommen richtig erklärte, so mögen die Herren Chemiker hierüber Kritik üben, mir als Architekten steht eine solche nicht zu.

Was aber die hierauf folgende Kritik über die antiseptische Wirkung des von mir als Füllmaterial für Zwischendecken empfohlenen Präparates aus Torfmull und gelöschtem Ätzkalk betrifft, so macht diese Herrn Professor WAGNER sehr wenig Ehre. Herr WAGNER dürfte wissen, daſs es erstens bei einem solchen Präparate auf die fäulniswidrigen Eigenschaften des Ätzkalks und nicht des Torfes ankommt, welche Eigenschaften so lange unverändert bestehen bleiben, bis durch die Entwickelung der in der Luft enthaltenen Kohlensäure aller Ätzkalk in kohlensauren Kalk verwandelt ist — (wie dies in meiner Arbeit Seite 291 ausgeführt ist) —, zweitens aber, daſs ein solches Präparat ähnlich dem Kalkmörtel sich durch diese Aufnahme von Kohlensäure zu einem festeren Stoffe verwandelt und nicht, wie Herr WAGNER meint, einer allmählichen Zersetzung durch Oxydation unterliegt.

Endlich führt Herr WAGNER „die beachtenswerte Idee eines erfahrenen Architekten“ an, den Bauschutt auf 150° C. zu erhitzen und dann als Füllmaterial beizubehalten. Über dieselbe kann ich Herrn WAGNER aus meiner eignen Erfahrung folgendes sagen: der Bauschutt wird dort, wo Baugesetze dies nicht verbieten, als Füllmaterial verwandt, weil er sehr billig ist. Durch eine derartige Behandlung aber wird infolge des vielfachen Transportes und der hohen Anschaffungskosten der dazu erforderlichen Apparate der Preis desselben so sehr erhöht, daſs man an fast allen Orten für das gleiche Geld reinen Kies oder Sand haben kann, welcher in jeder Beziehung auch dem auf 150° C. erhitzten Bauschutte vorzuziehen ist.

München. CHR. NUSSBAUM, Architekt.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über die Bestimmung von Schwefel in löslichen Schlacken, von E. D. CAMPBELL. 0,5 g der fein gepulverten Schlacke wird in eine Lösung hineingeschüttet, welche aus 25 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.), 50 ccm Wasser und 5 ccm Brom besteht. Eine kleine Menge freies Brom läſst man auf dem Boden des Becherglases. Die Lösung bleibt zunächst einige Minuten in der Kälte stehen und wird dann allmählich bis zum Kochen erwärmt, worauf das Kochen so lange fortgesetzt wird, bis alles Brom ausgetrieben ist. Hierauf wird filtriert, Chlorbaryum zugefügt, mit Ammoniak nahezu neutralisiert und gekocht, bis der schwefelsaure Baryt sich schön abgesetzt hat. (*Chem. News.* **55.** 1887. 74.)

Über Entflammungs- und Entzündungs-Temperaturen einiger flüssiger Handelsartikel, von Dr. F. GANTTER. Zum Zwecke der Tarifierung und Einschätzung in Gefahrenklassen hat sich seit einiger Zeit schon das Bedürfnis nach einer Zusammenstellung der Entflammungs- und Entzündungstemperaturen verschiedener Handelswaren geltend gemacht. Um die Gefährlichkeit in Graden auszudrücken, wurde der Entflammungspunkt des Äthyläthers, der bei —20° C. liegt, = 100 Grad angenommen und die Differenz von dieser Temperatur um je 5° C. = 1° Gefährlichkeit gerechnet. Für den praktischen Zweck der Einteilung in Gefahrenklassen gibt diese Art der Berechnung genügende Anhaltspunkte, obgleich sie nicht ganz genau die wirkliche Gefährlichkeit ausdrückt, da letztere nicht gleichmäfsig mit dem Sinken der Entflammungstemperatur, sondern rascher zunehmen mufs.

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Flüssigkeiten nach ihrer Gefährlichkeit geordnet, um als Beispiel für die Klassifikation zu dienen.

Gegenstand	Siedepunkt	Entflammungstemperatur	Entzündungstemperatur	Gefährlichkeit
Äthyläther (Handelsware) ...	34,5°	—20°	—20°	100
Schwefelkohlenstoff	46°	—20°	—20°	100
Petroleumäther (sp. Gew. 0,70)	90—100°	—20°	—20°	100
Steinkohlenteerbenzol (90 p. z.)	82—115°	—15°	—15°	99
Steinkohlenteerbenzol (50 p. z.)	88—125°	— 5°	— 5°	97
Methylalkohol (Holzgeist)....	66°	0°	0°	96
Toluol, rein................	111°	7°	21—22°	94,5
Äthylalkohol 95 p. z........	78—80°	14°	15°	93,4
„ 60 „	—	16°	27°	92,8
„ 45 „	—	20°	31°	92
Petroleum (Test)	150 bis über 360°	25°	43°	91
Xylol (aus Steinkohlenteer)..	138—140°	30°	47°	90
Terpentinöl	155—165°	35°	44°	89
Cumol, roh, aus Steinkohlenteer	140—170°	39°	56°	88,2
Eisessig....................	119°	44°	75°	87,2
Amylalkohol (Fuselöl).......	130°	46°	47°	68,8
Solaröl....................	190—270°	60°	80°	84
Teeröl (Mittelfraktion)	—	63°	83°	83,4
Anilin (rein)	182°	76°	103°	80,8
Dimethylanilin	192—194°	76°	90°	80,8
Anilin (für Rot)............	190—198°	85°	105°	79
Toluidin (gewöhnl.).........	196—198°	85°	107°	79
Nitrobenzol	207—210°	90°	103°	78
Xylidin (technisch)..........	213—218°	97°	121°	76,6
Paraffinöl..................	260 bis über 360°	107°	150°	74,6
Mineralöl (Naphtolin)	350°	200°	227°	56

Die Tabelle gibt einen sicheren Aufschlufs über die Gefährlichkeit der einzelnen Materialien und zeigt auch, wie notwendig eine Berücksichtigung derselben beim Erlafs feuerpolizeilicher Vorschriften ist.

Bemerkenswert ist bei der Tabelle noch das Verhältnis zwischen Siedepunkt und Gefährlichkeit. Man ist gewöhnlich geneigt anzunehmen, daſs mit dem Fallen des Siedepunktes die Gefährlichkeit steige. Thatsächlich verhält es sich jedoch nicht ganz so; Petroleumäther siedet z. B. bei 90—100° und hat den Entflammungspunkt bei —20°, Äthylalkohol dagegen siedet bei 80° und entflammt bei + 14°. Aus der Tabelle ergibt sich ferner, daſs die Entflammungstemperatur derjenigen Körper, welche von jeher als ganz besonders feuergefährlich gelten, unter + 10° C liegt. Diejenigen Körper, welche den Entflammungspunkt erst oberhalb dieser Temperatur zeigen, und deren Reihe mit dem Äthylalkohol beginnt, können nicht als „besonders feuergefährlich" bezeichnet werden, obwohl selbstverständlich beim Aufbewahren und Transport derselben groſse Vorsicht nicht auſser acht gelassen werden darf.

Bei einer Entflammungstemperatur von + 60° C. an nimmt jedoch die Leichtigkeit der Entflammung und der Entzündung so stark ab, daſs man von besonderen Vorsichtsmaſsregeln in den meisten Fällen absehen kann und nur darauf achten muſs, daſs diese Produkte nicht mit brennenden Körpern in Berührung kommen. (Sep.-Abdr. aus *Gewerbebl. aus Württemberg.* 1887. Nr. 7.)

Neue volumetrische Bestimmungsmethoden des Zinks, von F. Weil. Wenn man eine bestimmte Menge Zinkstaub mit einem Überschuſs einer neutralisierten Kupferlösung von bekanntem Gehalt behandelt, so tauschen sich Zink und Kupfer im Äquivalentverhältnis aus. Titriert man darauf den in Lösung gebliebenen Überschuſs des Kupfers mittels Zinnchlorür, so gibt die Differenz zwischen der ursprünglich angewandten Menge Kupfer und der durch das Zinn bestimmten die Menge des Kupfers an, welche durch das Zink niedergeschlagen wurde. Multipliziert man diese Zahl mit dem Koeffizienten 1,0236 $\left(\frac{Zn = 32,5}{Cu = 31,75} = 1,0236\right)$ so erhält man die Menge des in dem untersuchten Muster vorhandenen Zinks. (*Bull. Paris.* **47.** 83.)

Über die Trennung des Fuchsins von dem Orseillefarbstoff, von O. Schweissinger. Über das Verhalten des Orseillefarbstoffes zu Bleiessig finden sich in den Lehrbüchern noch immer falsche oder wenigstens nur zum Teil richtige Angaben.

Orseillefarbstoff ist durch Bleiessig in neutraler oder schwach alkalischer Lösung, zum Teil sofort, nach einiger Zeit vollständig fällbar.

0,25 g reiner Orseillefarbstoff mit Spiritus ausgezogen, verdunstet, der Rückstand in 50 ccm Wasser aufgenommen und mit 10 ccm Bleiessig versetzt, gibt, sofort filtriert, ein gefärbtes Filtrat, dessen Farbstoff in Amylalkohol übergeht; läſst man dagegen eine halbe bis eine ganze Stunde stehen, so ist der Farbstoff vollständig ausgefällt. Es gelang auf diese Weise, das Fuchsin vom Orseillefarbstoff zu trennen und noch kleine Mengen von Fuchsin neben Orseille nachzuweisen. Während 0,25 g Orseille nach einstündigem Stehen, in der oben beschriebenen

Weise behandelt, im Filtrat keinen Farbstoff mehr enthielt, war in einer Mischung von 0,01 g Fuchsin und 0,25 g Orseille, welche in gleicher Weise behandelt war, das Fuchsin noch mit grofser Schärfe im Filtrat nachweisbar. Hinzuzufügen ist dabei jedoch, dafs sich die vorstehende Notiz auf die im Handel befindlichen rohen Farbstoffe, nicht aber auf den Nachweis und die Trennung im Wein bezieht. (*Pharm. Centralh.* 1887. 95.)

Über Oliven-, Sesam und Baumwollsamenöl, von T. LEONE und A. LONGI. Die Untersuchung wurde mit Rücksicht auf den Nachweis der beiden letzteren Öle im Olivenöle angestellt. Die von REICHERT, HEHNER und KÖTTSTORFER zur Butteruntersuchung vorgeschlagenen Methoden lassen sich für die vorliegende Frage nicht verwerten, da jene drei Öle nur feste, in Wasser unlösliche Säuren enthalten, die Menge der letzteren (95,84—96,39 p. z.) und des zur Verseifung erforderlichen Alkalis (0,1938—0,2105 g KOH auf 1 g Öl) für die drei Ölarten fast die gleiche ist. Mit Hilfe des Aräometers von KÖNIG wurden die spez. Gewichte bei 100° im Mittel für das Olivenöl zu 0,8618, für das Sesam- und Baumwollsamenöl zu 0,8672 gefunden.[1] Diese, sowie die bei der Untersuchung der freien Fettsäuren konstatierten Unterschiede im spez. Gewichte bei 100° sind bei Beurteilung der Reinheit eines Olivenöles von Wert. Bedeutungsvoll sind für letzteren Zweck auch die Differenzen in den Schmelz- und namentlich in den Erstarrungspunkten der Säuren der obigen Öle. Der betreffende Schmelzpunkt liegt für das Olivenöl bei 24—27°, für das Sesamöl bei 36,5—40°, für das Baumwollsamenöl bei 36—40°, während die bezüglichen Erstarrungspunkte zu 17,5°, 34—32° und 34—30° bestimmt wurden. Den Brechungsindex jener drei Öle fanden die Vff. mit Hilfe des Refraktometers von ABBE bei 10° für das Olivenöl im Mittel zu 1,4880, für das Sesam- und Baumwollsamenöl zu 1,4902, bei 23° zu 1,4827 und 1,4854, resp. 1,4859. (*Gazz. chim. ital.* **16.** 393—98. *Chem. Central-Bl.* 1887. 144.)

Ein neues Koniferinreagens, von MOLISCH. Zum Nachweise des Koniferins im Gewebe der Pflanze bediente man sich bisher ausschliefslich des Phenols bei gleichzeitigem Zusatz von konzentrierter Salzsäure. Werden koniferinhaltige Pflanzenschnitte (z. B. Fichtenholzschnitte) mit den beiden genannten Stoffen befeuchtet, so färbt sich das Gewebe namentlich im direkten Sonnenlichte alsbald blaugrün oder himmelblau.

MOLISCH hat im Thymol ein viel besseres und schärferes Mittel gefunden, um Koniferin nachzuweisen; er verfährt auf folgende Weise:

Eine 20-proz. Thymollösung in absolutem Alkohol wird so lange mit Wasser verdünnt, als die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt, das heifst kein Thymol herausfällt. Hierauf setzt man festes Kaliumchlorat im Überschufs hinzu, läfst mehrere Stunden stehen und filtriert. Das

[1] Nach einer mündlichen Mitteilung des Verfassers betragen die spez. Gewichte der freien Fettsäuren bei 100° für das Olivenöl 0,8405, für das Sesam- und Baumwollsamenöl 0,8445.

chlorsaure Kali hat (wahrscheinlich infolge seines grofsen Oxydationsvermögens) die Eigenschaft, die Reaktion in hohem Grade zu verstärken, ist jedoch für das Gelingen der Reaktion nicht unbedingt nötig. Reines Koniferin, mit einem Tropfen alkoholischer Thymollösung und zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure zusammengebracht, färbt sich im direkten Sonnenlichte beim Verdampfen der Flüssigkeit wunderschön blau. Dieselbe Reaktion tritt ein, nur viel rascher und schöner, wenn man sich nicht der einfachen Thymollösung, sondern des oben angegebenen Gemisches von Thymol und Kaliumchlorat bedient.

Wird mit diesem Gemenge Holzstoffpapier oder irgend ein Holzquerschnitt ein wenig befeuchtet und sodann ein Tröpfchen konzentrierter Salzsäure hinzugesetzt, so färben sich die genannten Objekte selbst in tiefster Finsterniss schon nach ganz kurzer Zeit schön blau. Nach der herrschenden Ansicht ist Koniferin ein konstanter Begleiter der sogenannten Holzsubstanz, und ist es daher im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs die mit Thymol und Salzsäure hervorgerufene Blaufärbung verholzter Zellwände von dem in den letzteren steckenden Koniferin herrührt. Da nur verholzte Zellwände Koniferin enthalten und diese mit dem neuen Reagens Blaufärbung geben, so kann Thymol auch als Holzstoffreagens betrachet und als solches bei mikrochemischen Untersuchungen von Pflanzenschnitten, Papieren etc. mit grofsem Nutzen verwendet werden. (*Oesterr. Zeit. f. Pharm. Pharm.-Centralh.* 1887. 116.)

Schnelle Phosphorbestimmung in kohlenstoffarmem Eisen durch Ausschleudern und Messen des Molybdänniederschlages. Nach einer Mitteilung von Dr. WEDDING in *Stahl und Eisen.* 1887. Nr. 2, ist von dem Ingenieur G. W. GOETZ, dem Leiter des Stahlwerkes der Otis Steel Co. in Cleveland, Ohio, darauf aufmerksam gemacht, dafs in dem dortigen Hüttenlaboratorium Siemensflufsstahl mit nicht mehr als 0,12 p. z. Kohlenstoff in kurzer Zeit ($^1/_2$ Stunde) auf seinen Phosphorgehalt nach modifiziertem EGGERTZschen Verfahren, aus dem Volumen des Molybdänniederschlages den Phosphorgehalt zu bestimmen, untersucht wird. Diese für technische Zwecke ausreichend genaue Probe gibt den Phosphorgehalt bis auf 0,01 p. z. genau an. In dem Probierlaboratorium der Berliner Bergakademie ist das von GOETZ nur kurz angedeutete Verfahren von dem Assistenten O. PUFAHL in nachstehender Weise ausgebildet.

1,2 g von einem kleinen Flufseisen-Probezain abgedrehte Späne werden in einem 18 cm langen und 3—3,5 cm weiten Reagensglase mit 15 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht erhitzt, nach dem Lösen noch zwei Minuten gekocht, worauf man die Lösung in 30 ccm einer starken Molybdänsäurelösung giefst, das Lösungsgefäfs mit 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammon ausspült, letztere ebenfalls ins Fällgefäfs bringt, dieses — in Gestalt eines Cylinders mit nach unten verengertem, graduiertem Röhrchen und nach oben zu mit einem Tubulus zusammengezogen — schnell mit einem Gummistopfen verschliefst und etwa eine Minute lang schüttelt. Durch Reiben der Wandungen mit einem Gummiwischer oder einer Federfahne reibt man

einen etwaigen Ansatz an den Wänden los, befestigt die Spitze des Cylinders in einem Gummipfropfen, setzt denselben in eine Blechhülse, deren gewöhnlich drei zur Anstellung mehrerer Proben aneinander gelötet sind, und thut die Hülsen in die im Ruhestand vertikal hängenden Eimer einer Schleuder nach BRAUNS' Patent, welche nach Überstülpen einer Schutzglocke eine Minute lang bei 120 Umdrehungen des Schwungrades in einer Minute und einer Übertragung von 1:8½ mit der Hand in Gang gesetzt wird, wo dann die in einem Kniegelenk aufgehängten, 45 cm voneinander entfernten Eimer bei horizontaler Stellung 1000 Umdrehungen gemacht haben. Der Molybdänniederschlag hat sich alsdann in dem kalibrierten Röhrchen abgesetzt und seine oberste Schicht, wenn sie nicht ganz horizontal gelagert sein sollte, kann leicht mittels eines eingeschobenen Platindrahtes oder Glasstabes geebnet werden. Der Meſscylinder hat bei 60—70 ccm Inhalt 40 mm lichte Weite, geht nach oben in einen kurzen Hals von 15 mm Weite über, nach unten allmählich in ein 40 mm langes, starkwandiges Röhrchen von etwa 2,5 mm Weite; 0,2 ccm Rauminhalt dieses engen Rohres sind durch eingeätzte Striche in 40 gleiche Raumteile von je 5 cmm geteilt, und ein Raumteil entspricht bei einer Einwage von 1,2 g genau 0,01 p. z. Phosphor des darin enthaltenen Molybdänniederschlages. Eine geeignete Molybdänlösung erfolgt durch Auflösen von 100 g Molybdänsäure in 400 ccm Ammoniak von 0,96 spez. Gewicht, Filtrieren und allmähliches Eintragen in 1500 ccm durch Wasser gekühlte Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. Einige Eisenproben, deren Phosphorgehalt gewichtsanalytisch zu 0,09, 0,14 und 0,32 p. z. gefunden war, gaben bei der Schleuderprobe die Werte 0,10, 0,15 und 0,32 p. z. Auch sonst betrug die Differenz gegenüber dem wirklichen Phosphorgehalte sehr selten mehr als ± 0,01 p. z. Die Probe verläuft so rasch, daſs man während der Hüttenprozesse eine Kontrolle ausüben kann, vorausgesetzt, daſs das Eisen sehr wenig Kohlenstoff und einen geringen Phosphorgehalt hat. (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 1887. 83.)

2. Nahrungs- und Genuſsmittel.

Über Pepperette, von J. CAMPBELL BROWN. Ein in England vielfach gebräuchliches Verfälschungsmittel für Pfeffer führt den Namen Pepperette, weil es die Eigenschaft haben soll, das Aroma und den Geschmack von Pfefferpulver, wenn dasselbe damit gemischt wird, energisch zurückzuhalten. Dieses neue Verfälschungsmittel ist ein weiſses Pulver, welches groſse Ähnlichkeit mit der Farbe des Pfefferkorns hat und mit bloſsem Auge oder mit der Vergröſserungslinse hiervon nicht zu unterscheiden ist. Unter dem Mikroskop zeigt dasselbe jedoch ganz andre Zellen als Pfeffer. Die Vergleichungen dieser Zellen mit denen von gemahlenen Mandelschalen und Olivensteinen erwiesen, daſs die weiſse Pepperette nichts weiter ist als gemahlene, wahrscheinlich teilweise gebleichte Olivensteine. Die sogen. schwarze Pepperette unterscheidet sich hiervon nur dadurch, daſs hier etwas schwarzer Pfefferstaub beigemischt ist. (*The Analyst.* 1887. Februar. 23.)

Über die mit dem Laktrokrit erhaltenen analytischen Resultate, von A. WYNTER-BLYTH. In welcher guten Übereinstimmung die Resultate mit dem Laktrokrit[1] und diejenigen mit der ADAMSschen Methode[2] ermittelten Zahlen stehen, geht am besten aus einigen im Laboratorium des St. Marylebone-Court House ermittelten Analysen hervor, nach welchen die gröfste Differenz an Fettgehalt 0,14 betrug, während der Durchschnitt sich sogar nur auf 0,05 p. z. Fett belief. Es kann daher nur wiederholt auf die Bedeutung des Laktrokrits für gröfsere Molkereien mit Maschinenbetrieb aufmerksam gemacht werden. (*The Analyst.* 1887. Februar. 34.)

Das Gebrauchswasser der Stadt Paris, von O. DU MESNIL. Verf. liefert eine Beschreibung der verschiedenen in Paris konsumierten Wässer (Trink- und Gebrauchswässer). Die Analysen derselben ergaben folgende Zahlen (vom 26. November bis 2. Dezember 1886).

	Vanne, Reservoir von Montsouris	Dhuys, Reservoir von Ménumontart	Kanal von Ourcq, Bucht von La Vilesse	Marne, Werk v. St. Maur	Seine: Werk von d'Jvry	Seine: Werk von Austerlitz	Berg Arcole
	franz.						
Gesamthärte	20,2°	23,2°	38,6°	25,8°	20,2°	20,7°	21,6°
Bleibende Härte	2,1°	5,0°	11,5°	3,1°	3,4°	5,3°	4,1°
	Mg. i. l.						
Kalk	112	112	157	120	106	109	120
Chlor	5	7	7	5	7	7	6
Organ. Substanz	0,8	0,9	2,1	1,6	0,7	2	2,5
Ammoniakstickstoff	0	0	0	0	0	0	0
Albuminoidstickstoff	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0,4	0,3
Nitratstickstoff	2,9	2,5	1,6	1,6	1,7	1,6	1,2
Sauerstoff	10,7	9,6	9,5	10,5	10,6	10,4	10,6
Bakterien 1 ccm	106	1050	3270	8570	6710	19470	6600

(*Ann. d'Hyg.* (3.) **17.** 1.—23. Jan. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 195.)

Über eine Verfälschung von Kuhmilch, von HERMANN THOMS. Der Verf. untersuchte eine von der Behörde beanstandete Milch, welche ein kreidiges Aussehen hatte und nach kurzem Stehen auf der Oberfläche eine blaue Schicht absonderte. Die Untersuchung ergab das Vorhandensein von Ultramarin, und zwar in einer Menge von 82,3 mg im Liter.? (*Pharm. Ztg.* **32.** 59—60. *Chem. Central-Bl.* 1887. 196.)

6. Physikalisches.

Über das spezifische Gewicht von Mineralien, von V. GOLDSCHMIDT. Die Angaben über das spezifische Gewicht der Mineralien sind einer vollständigen Reform bedürftig. Zum Beweise dieser Behauptung benutzt Verf. die von WEBSKY in seiner bekannten Zusammen-

[1] *Rep. anal. Chem.* 1886. 479.
[2] Ebenda. 1886. 411.

stellung für Calcit reproduzierten Angaben, welche für diese eine Mineralspezies zwischen 2,33 und 2,84 schwanken, eine Dehnbarkeit, welche die Angabe des spezifischen Gewichtes zur Definition des Begriffes der Spezies und zur Bestimmung derselben gleich wertlos erscheinen läfst. Als Fehlerquellen werden aufgeführt: nicht genügend scharfe Abgrenzung in der Definition des Minerals und Hereinziehung von Gesteinen; Zersetzung und mechanische Auflockerung des zur Bestimmung benutzten Materials; Einlagerungen; undichter Aufbau und Hohlräume; Fehler bei der Bestimmung selbst. Unter den Bestimmungsmethoden wird der Suspension in schweren Lösungen unbedingt der Vorzug gegeben, neben der andre Methoden nur bei zu „gewichtigem" (welches Wort der Verf. für spezifisch schwer vorschlägt) Materiale aushelfend einzutreten haben. Dabei zieht der Verf. die Wägung der Flüssigkeit im graduierten Kölbchen der Anwendung der von COHEN empfohlenen hydrostatischen Wage vor und dringt auf Kontrolle der Reinheit der anzuwendenden Kristallkörper durch das Mikroskop. Die gebräuchliche Angabe der Temperatur ist für gewöhnliche Bestimmungen überflüssig, weil sich der Einfluſs der Differenzen erst in Dezimalen abspielt, welche bei nicht ganz besonders exakten Bestimmungen an sich unzuverlässig sind. Soll die Temperatur angegeben werden, so ist es praktischer, 18° C. und nicht (wie oft aus theoretischen Gründen geschieht) 4° C. zu wählen; ist doch bei allen Angaben ohne Temperaturberücksichtigung der Wert von 18° C. der wahrscheinlichste. Eine mit den angedeuteten Kautelen gewonnene Zahl für das spezifische Gewicht ist ein sehr wertvolles Moment für Charakteristik und Bestimmung, aber — „es muſs alles von Grund aus neu durchgearbeitet werden." (*Verh. geol. Reichsanst.* 1886. 439—45. 21. Dez. 1886. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 196.)

Kleine Mitteilungen.

Erzeugung und Verbrauch von Salz in Deutschland. Nach der Deutschen Reichsstatistik befanden sich im letzten Jahre innerhalb des Deutschen Zollgebietes 85 Salzerzeugungsstätten im Betriebe und zwar 11 Bergwerke, 64 Salinen und 10 Fabriken mit Salznebengewinnung; die Zahl der Salzwerke hat sich daher in den letzten 10 Jahren wenig verändert. Die Gesamterzeugung betrug 1885/86 69547 t Kristallsalz, 294651 t andres Steinsalz und 477893 t Siedesalz, und die jährliche Durchschnittserzeugung dieser drei Salzarten der Jahre 1876/1886 52193 t, 209666 t und 449680 t. Die Ausfuhr von inländischem Salz betrug 1876 = 87445 t, 1885/86 = 115794 t; die Einfuhr ist dagegen in demselben Zeitabschnitte von 55051 auf 28962 t zurückgegangen. Der Verbrauch an Speisesalz betrug 1885/86 insgesamt 353506 t oder 7,7 k Salz auf den Kopf der Bevölkerung. Von steuerfreiem Salze wurden 107072 t für landwirtschaftliche, der Rest für technische Zwecke, darunter allein 213622 t für die Soda- und Glaubersalzfabrikation verwendet. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **263.** 307.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 13. VII. Jahrgang. 2. April 1887.

Vereinsnachrichten.

Zur Aufnahme in den Verein analytischer Chemiker haben sich gemeldet:

Herr Th. MURDFIELD, Assistent am Lebensm.-Unters.-Amt Hannover.
„ Dr. ALFONS BUJARD, „ „ „ „ „ Stuttgart.

Original-Abhandlungen.

Entgegnung auf die Veröffentlichung des Herrn Dr. Frühling, betreffend mein Gutachten über Bombay-Macis.

Die Randbemerkungen, mit welchen Herr Dr. FRÜHLING in Nr. 6 dieser Zeitschrift mein Gutachten über Bombay-Macis begleitet, zwingen mich zu einer Erwiderung. Denn obgleich ich im allgemeinen ein Feind aller persönlichen Polemik in wissenschaftlichen Journalen bin, kann ich es doch nicht ruhig über mich ergehen lassen, wenn ich völlig grundlos der Unwahrheit geziehen werde und mir Parteiliehkeit vorgeworfen wird, wo ich mich auf jede Art und Weise bemüht habe ein möglichst richtiges und unparteiisches Urteil über den Gegenstand zu gewinnen.

Um aber die Sache mit einem male abzuthun und nicht den für die Leser unerquicklichen Gegenstand immer wieder von neuem berühren zu müssen, namentlich aber um allen Mifsdeutungen von aus dem Zusammenhang gerissenen Worten vorzubeugen, sehe ich mich genötigt, zunächst eine etwas ausführlichere Darlegung der ganzen Sachlage zu geben, ehe ich auf die speziellen Bemerkungen des Herrn Dr. FRÜHLING eingehe.

Von Herren ADOLPH FRANK & Co. in Braunschweig erhielt ich am 14. Januar 1886 eine Probe Macis zur Untersuchung auf Reinheit. Die Farbe der betreffenden Probe war dunkler als gewöhnlich, und bei der mikroskopischen Untersuchung zeigten sich dementsprechend viele tiefgelb gefärbte Partien. Durch Vergleichung mit Proben aus

meiner Sammlung wurden diese Teile als Bombay-Macis erkannt. Aufserdem ergab sich, dafs die Probe eine gewisse, wenn auch geringe Menge von Stärkekörnchen enthielt. Da ich schon damals der Ansicht war, dafs Bombay-Macis, wenn auch geringerwertig als Molukken-Macis, so doch eine nicht zu beanstandende Macisart sei, so machte ich am 26. Januar den Herren FRANK & Co. nur von dem Gehalt der Probe an Stärkekörnchen Mitteilung, indem ich darauf hinwies, dafs diese als fremde Körper zu bezeichnen seien.

Hierauf teilten mir die Herren HEINTZ & KREISS in Hanau, deren Agenten die Herren FRANK & Co. sind, ohne Angabe des Chemikers mit, dafs die betreffende Macisprobe wegen eines Gehalts an Curcuma und andern ungehörigen, tiefgelb gefärbten Pflanzenteilen als gefälscht beanstandet worden sei, während diese Farbe nur von der mitvermahlenen Bombay-Macis herrühre, und baten mich in einem Atteste an die Herren FRANK & Co. ausdrücklich anzugeben, ob die Ware verfälscht sei oder nicht. Ich durchmusterte daraufhin nochmals eine gröfsere Anzahl von Präparaten und fand, dafs die Menge der vorhandenen Stärkekörnchen nicht so grofs war, dafs dieselben als Verfälschung anzusehen sind, dafs dagegen, wie auch früher gefunden, sonstige fremde Körper (d. h. solche, die nicht Macis sind) nicht vorhanden waren.

Diesem Befunde entsprechend gab ich am 2. Februar 1886 mein Gutachten dahin lautend ab, dafs die fragliche Probe geringe, nicht als absichtlich zugesetzt zu betrachtende Stärkemengen enthalte und frei von den üblichen Verfälschungsmitteln sei. Da ich Bombay-Macis nicht für eine Verfälschung hielt, und da es mir als selbstverständlich erschien, dafs die Herren HEINTZ & KREISS auf die Beanstandung ihrer Ware hin dem Käufer den Sachverhalt in gleicher Weise mitgeteilt hätten, so hielt ich eine Erwähnung derselben in meinem Gutachten nicht für nötig. — Ich erhielt hierauf d. d. 8. März 1886 von den Herren FRÜHLING & SCHULZ folgenden Brief:

„Wir erlauben uns im Nachstehenden eine kollegialische Anfrage an Sie zu richten, mit deren Beantwortung uns sehr gedient wäre. Am 2. Februar d. J. attestierten Sie einem Herren ADOLPH FRANK & Co., Braunschweig den Befund einer Probe gemahl. Macisblüte und erklärten dieselbe frei von den „üblichen“ Verfälschungs-Mitteln. In der angeblich gleichen Ware konstatierten wir, sowie Dr. BISCHOFF, Berlin einen Zusatz von sog. wilder oder Bombay-Macis, und es stehen sich diese drei Gutachten insofern gegenüber.

Die erst in allerneuester Zeit in gröfster Menge zu Verfälschung der echten Muskatblüte benutzte „wilde Blüte“ ist äufserst fett, aber ganz gewürzlos, drückt durch ihre Zumischung den Aschengehalt etwas herab, kennzeichnet sich aber prägnant dadurch, dafs sie an absol. Alkohol einen Farbstoff abgibt, welcher beim Filtrieren das Filtrierpapier dauernd und tiefgelb färbt *, während echte Macis bei gleicher Behandlung das Papier ungefärbt läfst. — Dürften wir

* In andrer Weise, wie Curcuma.

Sie vielleicht höflichst und kollegialisch bitten, falls Ihnen Restprobe obigen Musters verblieben, diese einfache Prüfung noch nachträglich anzustellen und uns kurz darüber zu verständigen. (Wir nahmen zu unsern Prüfungen je 2,5 g gemahl. Macis und 10 ccm absol. Alkohol, schüttelten einige Zeit und filtrierten.)

Eine Rektifikation Ihres damals ausgestellten Attestes würde in keiner Weise notwendig werden, da Sie ja die Anwesenheit der „üblichen" Verfälschungsmittel verneinten, diese neue Verfälschung aber ein bis dahin kaum gekanntes Surrogat benutzt und in der That bislang nicht „üblich" war. Für den Fall Ihnen die „wilde Bombay-Macis" in reinem unvermischten Zustande noch nicht zur Hand gekommen sein sollte, sind wir gern bereit, Ihnen eine Probe dieser bemerkenswerten Substanz zuzustellen, und sehen wir gern Ihren diesbezüglichen Wünschen entgegen. Im übrigen würde uns vollständig genügen, wenn Sie Anlaſs finden würden, die Beimischung einer Substanz, welche an Alkohol einen tiefgelben, an Papier haftenden Farbstoff abgibt, konstatieren zu können.

Indem wir im voraus uns. verbindlichsten Dank sagen pp."

Hierauf antwortete ich am 16. März wie folgt:

„In Beantwortung Ihres Geehrten vom 8. h. teile ich Ihnen mit, daſs ich bei der Untersuchung der fraglichen Macisprobe das Vorhandensein von Bombay-Macis ebenfalls von vornherein konstatiert hatte, und daſs somit ein sachlicher Unterschied zwischen meinem Befund und dem des Herrn Dr. Bischoff sowie dem Ihren nicht besteht.

Bezüglich der Frage, ob die Bombay-Macis als eine geringere Macis-Sorte, oder als eine ganz wertlose Substanz anzusehen ist, kann man ja verschiedener Ansicht sein; ich hatte aber im vorliegenden Falle um so weniger Veranlassung auf diese Frage einzugehen, als seitens des Lieferanten die Anwesenheit der Bombay-Macis nicht nur nicht geleugnet wird, sondern mir als wahrscheinlicher Grund dessen angeführt wurde, weshalb die Ware anderwärts beanstandet worden sei, indem die darin enthaltenen Farbstoffe zu der Annahme der Verfälschung mit Curcuma Anlaſs gegeben hätten. Auf Grund dieser Korrespondenz glaubte ich weiter annehmen zu sollen, daſs die Anwesenheit der Bombay-Macis keiner der beteiligten Parteien unbekannt sei, so daſs ich eine spezielle Erwähnung derselben unterlieſs. — Hochachtungsvoll."

Am 18. April erschien die Nummer 31 der *Chemiker-Zeitung* mit einem Artikel aus Braunschweig mit dem Buchstaben F., worin das Gutachten der Herren Frühling & Schulz in seinem Wortlaute angeführt ist.

Ferner sind darin die Gutachten von Bischoff und Teuchert, die keine Verfälschung annehmen, in gleicher Weise, wie ich dies in dem gleich nachher zu erwähnenden Gutachten anführte, mitgeteilt.

Unter dem 20. April ersuchten mich die Herren Heintz & Kreiss um Abgabe eines Gutachtens über die Zulässigkeit der Bombay-Macis. Ich glaubte dieses Ersuchen namentlich deshalb nicht abschlagen zu sollen, weil mir bei der Zuspitzung der Angelegenheit, wie sie sich

aus dem Artikel der *Chemiker-Zeitung* ergab, eine ausführlichere Motivierung meines früheren Gutachtens zweckmäfsig erschien. Ich beabsichtigte dabei nicht eine einseitige und unbedingte Unterstützung der Klage der Firma Heintz & Kreiss, und war mir bei Abfassung meines Gutachtens wohl bewufst, dafs es keineswegs eine ausreichende Begründung dieser Klage enthielt, sondern sogar hier und da für die Kläger nicht günsig lautet.[1]

Ich kann deshalb auch in der Zurückweisung der Klage seitens des Gerichtes keinen Beweis dafür sehen, dafs das Gericht etwa meine Ausführungen nicht für zutreffend angesehen hätte. Mein Zweck war eine ausführliche Begründung meines Gutachtens vom 2. Februar, sowie eine unparteiische Darlegung der ganzen Sachlage. Ich mufste hierbei den Angaben der Herren Frühling & Schulz in manchen Punkten entgegentreten.[2]

Zur Vorbereitung dieses Gutachtens suchte ich zunächst nochmals in der Litteratur nach Angaben über den betreffenden Gegenstand, fand jedoch nur die wenigen in meinem Gutachten vom 8. Mai aufgeführten Daten und stellte deshalb einerseits mit den aus meiner Sammlung entnommenen, sowie mit den von Herren Heintz & Kreiss eingesandten und noch einer weiteren gleich zu erwähnenden Probe von Bombay-Macis Versuche an; anderseits aber wandte ich mich an drei mir als durchaus reell bekannte gröfsere Droguenfirmen und zwar mit folgendem Brief:

„Hierdurch möchte ich mir erlauben, Sie um gefällige Auskunft in einer Angelegenheit zu ersuchen, in welcher Sie jedenfalls eine grofse Erfahrung besitzen, so dafs Ihnen die Beantwortung meiner Anfrage, wie ich hoffe, keine allzugrofse Mühe verursachen wird.

Es handelt sich in einem mir vorliegenden Falle um die Entscheidung, ob eine Probe gemahlener Macis verfälscht ist oder nicht. Dieselbe enthält nämlich eingestandenermafsen Bombay-Macis, was auch von allen Sachverständigen übereinstimmend konstatiert wurde.

Während nun von einer Seite die Bombay-Macis als fast gleichwertig mit den übrigen Macissorten (oder wenigstens als eine durchaus nicht wertlose Ware) hingestellt wird, behauptet die Gegenpartei, dafs dieselbe absolut wertlos sei, dafs die Vermischung von andern Macissorten mit Bombay-Macis eine Verfälschung und der Verkauf dieser Mischung unter dem Namen „Macis“ allein eine Täuschung des Publikums sei.

Sie würden mir nun einen grofsen Gefallen erweisen, wenn Sie mir Ihre Ansichten und Erfahrungen über den Wert der Bombay-

---

[1] Vergl. z. B. den Punkt 2 meines Gutachtens, sowie die Auskunft der Droguenfirma.

[2] Wenn Herr Dr. Frühling meint, dafs dies mit wenig Wohlwollen geschehen sei, so mufs ich bemerken, dafs der Brief der Herren Frühling und Schulz vom 8. März bei der Vergleichung mit dem Artikel der *Chemiker-Zeitung*. Nr. 31 allerdings nicht gerade Wohlwollen hervorzurufen geeignet ist, denn es ergibt sich dabei deutlich, dafs die Herren, um mich zu einer Änderung meines Gutachtens zu veranlassen, mir die Sachlage in einer Weise schilderten, die in wesentlichen Punkten zu andern Auffassungen führen mufsten, als den Thatsachen entspricht; so wird z. B. jedermann aus diesem Briefe die Ansicht gewinnen, Herr Dr. Bischoff hätte die fragliche Probe gleichfalls als verfälscht bezeichnet, während er sie für noch normal erklärt etc.

Macis als Gewürz mitteilen wollten. — Indem ich Ihnen im voraus besten Dank sage pp."

Ich erhielt hierauf die in meinem Gutachten erwähnten Antworten und von der zweiten Firma dabei eine Probe Bombay-Macis, welche mir dieselbe aus London hatte kommen lassen.

Auf Grund der Litteraturangaben, der eignen Versuche und der von den befragten Firmen erhaltenen Auskunft, verfaſste ich mein Gutachten, welches Herr Dr. FRÜHLING ja wörtlich mitgeteilt hat.

Ich wende mich auf Grund des oben Dargelegten nunmehr zur Zurückweisung der Randbemerkungen des Herrn Dr. FRÜHLING.

1. Meine Angabe, daſs die Herren FRÜHLING & SCHULZ anfänglich die Probe als mit Curcuma verfälscht bezeichnet haben und dann, als sie sich von der Unrichtigkeit dieser Ansicht überzeugt hatten, dieselbe wegen ihres Gehaltes an Bombay-Macis beanstandeten, den sie anfangs überhaupt übersehen hatten, von welchem sie aber dann behaupteten, daſs er unstatthaft sei und als eine Verfälschung angesehen werden müsse, nennt Herr Dr. FRÜHLING Unwahrheit. Er sieht dieselbe als im Widerspruch mit meinem Brief vom 16. März stehend an und hält das von ihm und Dr. SCHULZ abgegebene einzige Gutachten vom 18. XII. 85 noch heute in allen Punkten aufrecht. Schlieſslich behauptet er, daſs meinen Angaben jede Grundlage fehle etc.

Diese Grundlagen fand ich, wie Herr Dr. FRÜHLING ganz richtig annimmt, nicht in den Akten, die ich überhaupt niemals in Händen hatte, sondern sie finden sich in dem oben mitgeteilten Materiale.

Der Wortlaut des Gutachtens der Herren FRÜHLING & SCHULZ, wie ihn der Artikel der *Chemiker-Zeitung* angibt (dessen Richtigkeit durch die später erfolgte Publikation des Herrn Dr. FRÜHLING in Nr. 22 dieser Zeitschrift auch von diesem anerkannt ist), läſst überhaupt, wie mir jeder Unbefangene zugeben wird, keine andre Deutung zu, als daſs die Herren FRÜHLING & SCHULZ eine Verfälschung mit Curcuma (und andern tiefgelbgefärbten Pflanzenteilen) annehmen, denn es heiſst:

„Die schon durch ihre Farbe auffällige und verdächtige Ware ist nicht rein, sondern enthält eine beträchtliche Menge fremdartiger ungehöriger Substanzen, als welche Curcuma und andre durch einen gelben Farbstoff tiefgelb gefärbte Pflanzenteile zu bezeichnen sind. Die Ware ist demnach als verfälscht anzusehen."

Wenn Herr Dr. FRÜHLING heute noch dieses einzige Gutachten, in dem also die Curcuma unter den in beträchtlicher Menge vorhandenen fremden Substanzen an erster Stelle aufgeführt wird und allein mit dem Namen bezeichnet ist, während die andern fremden Pflanzenteile erst in zweiter Linie genannt sind, in allen Punkten aufrecht erhält, und wenn er sich dagegen verwahrt, daſs er daran irgend etwas bemäntelt oder hin und her gedeutet hat, so muſs ich es dem Urteil der Leser überlassen, als was sie die Randbemerkung 5 des Herrn Dr. FRÜHLING denn sonst ansehen können, in welcher derselbe sich nicht genug erstaunen kann, daſs ich überhaupt aus seinem

Gutachten die Annahme einer Verfälschung mit Curcuma herauslesen konnte.

Diese meine Ansicht über die Bedeutung des Gutachtens ist nach Herrn Dr. FRÜHLING eine Unwahrheit, denn nach ihm kann das Gutachten, ohne es hin und her zu deuten, nur folgendermafsen verstanden werden: Die Probe enthält eine beträchtliche Menge von fremden ungehörigen Substanzen, als welche zu bezeichnen sind Curcuma (die jedoch natürlich in so minimalen Mengen vorhanden ist, dafs keine Rede davon sein kann, dies als Verfälschung anzusehen) und andre tiefgelb gefärbte Pflanzenteile (die selbstverständlich die überwiegende Masse der fremden Körper ausmachen). Die Ware ist demnach als verfälscht (natürlich nur mit den andern Pflanzenteilen) anzusehen.

2. Wie mit dieser mir zugeschriebenen Unwahrheit verhält es sich auch mit der zweiten, welcher Herr Dr. FRÜHLING mich beschuldigt.

Wenn die Herren Dr. FRÜHLING & SCHULZ nämlich in dem Briefe vom 8. März mitteilen, sie und Herr Dr. BISCHOFF in Berlin hätten in der Macisprobe Bombay-Macis gefunden, während ich dieselbe frei von den üblichen Verfälschungsmitteln erklärte, und insofern ständen sich diese drei Gutachten gegenüber, so hielt ich mich für berechtigt diesen Worten zu glauben, aus denen ich nichts Andres herauslesen kann, als dafs die Herren FRÜHLING & SCHULZ auch faktisch ein Gutachten abgegeben hätten, in welchem, da es doch nur in dem einen angeführten Punkte von dem meinigen abweichen sollte[3], von einer Verfälschung mit Curcuma keine Rede sein könnte. Dafs ich daraus weiter schliefsen mufste, die Herren hätten die Unrichtigkeit ihrer früheren Ansicht erkannt, da sie dieselbe jetzt nicht mehr aussprechen, wird wohl niemand leugnen wollen.[4] Diese „Unwahrheiten" haben mir also die Herren Dr. FRÜHLING & SCHULZ selbst mitgeteilt, und mein ganzes Verschulden gegenüber diesen Herren kann demnach bei diesem Punkte nur darin gefunden werden, dafs ich so unvorsichtig war das zu glauben, was mir dieselben geschrieben haben.

Wenn ich in der Antwort auf den Brief der Herren FRÜHLING & SCHULZ schrieb, dafs der thatsächliche Befund meiner Untersuchung mit demjenigen dieser Herren übereinstimmte, so konnte ich damit natürlich nur den Befund meinen, welchen mir die Herren in diesem Brief mitteilten, und dies halte ich auch heute noch aufrecht. Es ist auch keine spätere Wandlung der Ansicht bei mir eingetreten, sondern ich habe, sobald ich aus der *Chemiker-Zeitung* ersah, dafs das erste, und wie ich jetzt erfahre, einzige Gutachten der Herren FRÜHLING & SCHULZ, dessen Verfasser ich vorher nicht kannte, von diesen herrührt, sofort die Überzeugung gewonnen, dafs mein Befund

---

[3] Aus dem ganzen Brief geht überhaupt aufs deutlichste hervor, dafs die Verfasser desselben nur diese eine Verfälschung im Auge haben.

[4] Ich bemerke, dafs die Veröffentlichung des Herrn Dr. FRÜHLING, aus der hervorgeht, dafs er die auch von mir gefundenen vereinzelten Stärkekörnchen als Curcumastärke erkannt hat und somit die Anwesenheit von Curcuma annimmt, erst am 29. Mai erschien, während mein Gutachten bereits am 8. Mai abgesandt wurde.

mit diesem Gutachten nicht übereinstimmte, dafs aber auch der Brief dieser Herren an mich damit nicht im Einklang steht.

Die Grundlagen, nach denen Herr Dr. FRÜHLING fragt, auf welche hin ich zu meiner in dem Gutachten vom 8. Mai ausgesprochenen, nach Dr. FRÜHLING unwahren, Ansicht gelangte, sind also nur die Äufserungen der Herren FRÜHLING & SCHULZ. Ich halte im übrigen diese „unwahren“ Behauptungen auch jetzt noch fest, wie ich weiter unten zeigen werde, und wüfste an denselben nichts zu ändern, als dafs ich vielleicht besser statt der Worte „den die Genannten anfangs überhaupt übersehen hatten“ geschrieben hätte, „welche die Genannten anfangs überhaupt nicht als solche erkannten.“

Diesen letzteren Satz wenigstens gibt ja Herr Dr. FRÜHLING in Randbemerkung 7 selbst zu, und ich kann hier gleich hinsichtlich des übrigen Teiles dieser Bemerkung zur Richtigstellung des Thatbestandes bezüglich des „von mir von vornherein konstatierten“ Gehaltes an Bombay-Macis auf das oben Mitgeteilte über den Briefwechsel zwischen Herrn FRANK, HEINTZ & KREISS und mir hinweisen.

3. Ebenso wie Nr. 7 will ich hier die Randbemerkung 8 vorweg erledigen, da sich alle übrigen zusammen beantworten lassen.

Herr Dr. FRÜHLING fafst meine darin besprochene Äufserung so auf, als wollte ich bestreiten, dafs die Bombay-Macis mehr Fett enthalte als die Molukken-Macis; davon ist jedoch gar keine Rede. Ich habe nur gesagt, dafs die Bombay-Macis nach meinen Erfahrungen hart und brüchig ist und sich infolge dessen leichter zerkleinern läfst, als die weiche, lederartig anzufühlende Molukken-Macis, und bin dagegen aufgetreten, dafs man aus ihrem höheren Fettgehalt den Schlufs ziehen wollte, sie könne nicht leichter mahlbar sein.

Auch wenn ich noch so viele und exakte Fettbestimmungen ausgeführt und damit den von FRÜHLING gefundenen Wert 40 p. z., an dem ich gar nicht zweifle, bestätigt hätte, so hätte mich dieses Resultat doch nie davon überzeugen können, dafs die Bombay-Macis nicht hart und brüchig ist.

Nur auf diese Eigenschaft, und nicht auf den Fettgehalt, beziehen sich meine Erfahrungen, die sich doch, wie auch Herr Dr. FRÜHLING zugeben wird, nicht wohl mit Zahlen belegen lassen.

4. Die übrigen Randbemerkungen lassen sich am besten zusammen betrachten. Sie beziehen sich nicht so sehr auf die Auffassung einzelner Worte etc., wie die bisherigen, sondern es ist hier vor allem der prinzipiell verschiedene Standpunkt hinsichtlich der Auffassung der Bombay-Macis ins Auge zu fassen.

Ich habe von vornherein die Bombay-Macis als eine, wenn auch minderwertige, so doch nicht zu beanstandende Macisart angesehen und sie deshalb ebenso wenig wie die in der Probe auch vorhandene Molukken-Macis in meinem Gutachten vom 2. Februar erwähnt (Randbemerkung 2).

Herr Dr. FRÜHLING hatte, noch ehe er die Bombay-Macis als solche erkannte, dieselbe als eine fremde und ungehörige Substanz bezeichnet. Als er jedoch erfuhr oder erkannte, dafs es Bombay-Macis

war, da erklärte er dieselbe für absolut wertlos, womit sein Gutachten, wenn man es hinsichtlich der Curcuma, wie oben angeführt, auslegt, als richtig bestehen blieb.

Worauf stützt sich nun bei dieser Erklärung Herr Dr. FRÜHLING? Allein auf seine Erfahrung, die er, obgleich er in der Sache Partei war, mit der Bestimmtheit eines Dogmas als die einzig richtige hinstellt, während er die Angaben der Litteratur, wie z. B. HAGERS Ausspruch, mit einfachen Redensarten wie „Geschmacksache“ etc. zu entkräften meint.

Die von seiner Ansicht abweichenden Punkte in den Gutachten der andern Sachverständigen, die alle keine Verfälschung annahmen, unterstellt Herr Dr. FRÜHLING[5] der Entscheidung des Richters und spricht dem Sachverständigen somit die Berechtigung ab über diesen Punkt zu befinden, während er sie für sich natürlich in Anspruch nimmt.

Die Auskunft der drei Droguenfirmen, welche ich um ihre Meinung befragt hatte, bemängelt Herr Dr. FRÜHLING von seinem Standpunkt aus selbstverständlich ebenfalls und sucht die ausführlichere derselben als parteiisch beeinflufst hinzustellen. Dafs von einer Beeinflussung meinerseits hierbei keine Rede sein kann, geht aus dem Wortlaut meines an diese Firmen gerichteten Schreibens hervor.

Wenn Herr Dr. FRÜHLING den Bescheid dieser Firma nicht als ein Entlastungszeugnis erkennen kann und dann meint, es sei kein glücklicher Gedanke gewesen, ihn wörtlich anzuführen, so zeigt dies eben nur, dafs Herr Dr. FRÜHLING der Ansicht ist, mein Gutachten sei ein einseitig parteiisches. Gerade um mir einen solchen Vorwurf zu ersparen und weil ich meinen von vornherein eingenommenen Standpunkt ohne jede Nebenabsicht einfach festhielt, teilte ich die Auskunft der betreffenden Firma in dieser Ausführlichkeit mit.

Dieselbe steht völlig im Einklang mit dem, was ich aus meinen Versuchen schlofs, dafs nämlich die Bombay-Macis von entschieden geringerer Qualität sei als die Molukken-Macis, dafs es mir aber als zu weitgehend erscheine, sie als ganz wertlos hinzustellen und ihren Verkauf unter dem einfachen Namen Macis als eine strafbare Handlung zu bezeichnen.

Hätte Herr Dr. FRÜHLING recht, so müfsten sämtliche Droguenhandlungen, welche Bombay-Macis führen, in Anklagezustand versetzt werden, denn es würde dann das Feilhalten von Bombay-Macis etwa auf die gleiche Stufe mit der Fabrikation von Kaffeebohnen aus Thon oder mit den Manipulationen der Firma zu stellen sein, von welcher Herr Dr. FRÜHLING in Nr. 34 der *Chemiker-Zeitung* (Jahrgang 10. 527) mitteilt, dafs sie Verfälschungsmittel unter den Namen pfefferfarbiger Gries, zimtfarbiges, pimentfarbiges, nelkenfarbiges Pulver, sowie macisfarbiges und safranfarbiges Pulver anbietet.

Es fragt sich denn doch, ob Herr Dr. FRÜHLING den Mut hat,

---

[5] Vergleiche diese Zeitschrift. 6. 292. (Aus der Abweisung der Klage ist nun aber noch keineswegs zu folgern, dafs das Gericht die fragliche Probe als unbedingt verfälscht angesehen hat.)

die Richtigkeit seines Dogmas in der Weise zu erproben, dafs er alle Firmen, die Bombay-Macis, wenn auch unter diesem Namen, kaufen oder verkaufen[6] den Gerichten anzeigt, weil sie Verfälschungsmittel (als etwas Andres erkennt er ja die Bombay-Macis nicht an) kaufen oder verkaufen, wie er dies mit Recht hinsichtlich der eben erwähnten Firma mit dem pfefferfarbigen Gries etc. gethan hat.

Wenn er dies aber nicht will, so erkennt er damit an, dafs er die Behauptung, Bombay-Macis sei als Gewürz völlig wertlos, mit mir für zu weitgehend hält.

Es würde dann als einzige Differenz unsrer Ansichten übrig bleiben, dafs Herr Dr. Frühling behauptet, der Name Macis schlechthin dürfe nur der Molukken-Macis gegeben werden, während ich in Übereinstimmung mit der Auffassung der beiden Handelshäuser, welche mir überhaupt eine positive Auskunft gaben, so wie mit Hager dies nicht anzunehmen vermag.

Von dieser dogmatisch bestimmten Ansicht über den Wert der Bombay-Macis gehen alle diese Randbemerkungen aus, von dieser aus ist die Vergleichung in Bemerkung 3 aufzufassen. Ich möchte dem gegenüber meine Auffassung an folgendem Beispiele darthun. Wenn jemand Wein verkauft, so ist er doch nicht verpflichtet etwa nur Rüdesheimer Wein zu liefern, sondern er kann auch ohne sich der Verfälschung schuldig zu machen, irgend eine andre Sorte, oder auch einen Verschnitt[7] von zwei reinen Weinen liefern. Gibt er aber an, dafs es Rüdesheimer Berg oder eine andre bestimmte Sorte ist, so darf er auch nur diese liefern.

Entgegen dem angeführten Ausspruch des Mitgliedes einer Königlichen Landesmedizinalbehörde hebe ich hervor, dafs ich nirgends Bombay- und Molukken-Macis für gleichbedeutend erklärt habe und berufe mich hinsichtlich meiner Ansicht, dafs beides als Macis verkauft werden dürfe, auf Hager, dessen Ausspruch natürlich nicht nach dem Geschmack des Herrn Dr. Frühling ist.

Um zum Ende zu kommen, erkläre ich, dafs ich trotz aller Randbemerkungen des Herrn Dr. Frühling noch heute der Ansicht bin, dafs in dem Gutachten von Frühling & Schulz eine Verfälschung der Probe in erster Linie mit Curcuma behauptet wird, dafs die Herren sodann im Laufe des Prozesses diese Behauptung nicht aufrecht erhielten, sondern nur die Zumischung von Bombay-Macis zu Molukken-Macis festhalten, diese aber als Verfälschung bezeichnen. Da die Bombay-Macis, schon ehe sie erkannt war, als eine fremde und ungehörige Substanz bezeichnet worden war, so konnte das Gutachten nur aufrecht erhalten werden, wenn die Bombay-Macis als wertlos hingestellt werden konnte. Ich will nun nicht behaupten, dafs die Herren absichtlich etwas Unrichtiges in dieser Hinsicht gesagt haben; doch liegt der Schlufs nahe, dafs sie in der Beurteilung der unbestrittenermafsen gering-

---

[6] z. B. die Firma, die in Braunschweig im Februar 1885 281 M. für 100 Ko. bezahlte. (Vergl. diese Zeitschrift. 1886. Nr. 22. S. 295.)

[7] Es würde niemand einfallen, hierin die Zumischung einer fremden Substanz zu finden.

wertigen Bombay-Macis etwas zu weit gingen, wenn sie sie als ganz wertlos hinstellen.

Dafs diese meine Ansicht keine Unwahrheit ist, glaube ich im vorstehenden zur Genüge dargethan zu haben und schliefse damit meinerseits die öffentliche Erörterung dieses Gegenstandes ein für allemal, da ich mich nicht ferner damit aufhalten will, die „unbemäntelten“ Gutachten der Herren FRÜHLING & SCHULZ zu erklären und unbegründete Verdächtigungen derselben zurückzuweisen. Wenn die Frage, was man unter reingemahlenem Gewürz verstehen soll, durch eine sich anschliefsende Diskussion geklärt werden sollte, so werde ich dies mit Freuden begrüfsen, mufs aber von vornherein erklären, dafs dies nicht auf dem Wege geschehen kann, dafs man eine Ansicht mit der Bestimmtheit eines Dogmas ausspricht, dagegen die andrer auf dem Gebiete mindestens ebenso erfahrener Autoren, wie z. B. die HAGERS, einfach ignoriert, weil man sie unbequem findet.

Wiesbaden. R. FRESENIUS.

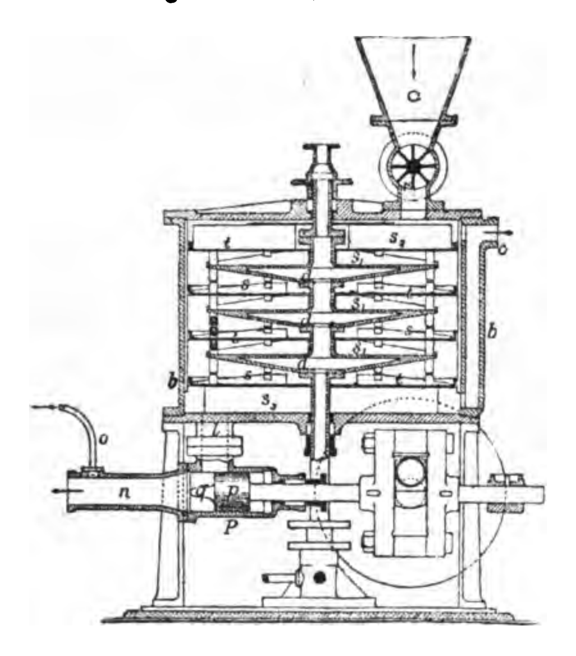
Neues aus der Litteratur.

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Apparat zum Konservieren von Mehl u. dgl., von L. DECKEN. Um Nahrungsmittel aus Mehl zu konservieren, wird vorgeschlagen, die Mehle oder das Mehlschrot unter Entluftung zu trocknen und dann zusammenzupressen. Der zur Ausführung dieses Verfahrens benutzte, in nebenstehender Figur veranschaulichte Apparat stellt sich als die Verbindung eines Trockengefäfses mit Dampftellern, aus welchem die Luft beständig abgesaugt wird, mit einer Kolbenpresse dar.

Die zu behandelnden Mehlarten werden in den Trichter *a* geschüttet und aus demselben durch das dicht schliefsende Zellenrad *r* gleichmäfsig in das vollkommen luftdicht geschlossene Gefäfs *b* befördert, welches durch eine am Rohrstutzen *c* angesetzte Vorrichtung beständig entluftet wird. Das Gefäfs enthält eine Anzahl feststehender ebener Teller *t* mit Mittelöffnungen und zwischen diesen hohle, untereinander verbundene Teller *d*, welche durch die in Stopfbüchsen des Bodens und Deckels des Gefäfses *b* nach aufsen reichenden hohlen Zapfen mit Dampf gespeist und in Umlauf versetzt werden. An der Unterseite der Teller *d* hängen in Stiften senkrecht frei beweglich schräg gestellte Schaufeln *s*, und ähnliche Schaufeln s_1, jedoch entgegengesetzt schräg stehend, hängen auf gleiche Weise an den Unterseiten der Teller *t*. Die in das Gefäfs *b* beförderten Mehlarten fallen auf den obersten Teller *t* und werden auf demselben durch Schaufeln s_2, welche an dem oberen Hohlzapfen der Dampfteller *d* sitzen, verteilt und schliefslich durch die mittlere Öffnung auf den obersten Dampfteller *d* geschoben. Hier kommen die Schaufeln *s* unter dem obersten Teller *t* zur Wirkung und schieben das Mehl auf den zweiten festen

Teller *t*. In dieser Weise wird das Mehl von einem Teller zum andren befördert und fällt endlich auf den Boden des Gefäfses *b*, wo es Schaufeln s_3 nach einem Abfallrohre *l* schieben. Das Rohr *l* mündet in den Cylinder einer Presse *P*, aus welchem das getrocknete und entluftete Mehl bei Luftabschlufs, indem die Presse durch das Rohr *l* mit dem Gefäfse *b* verbunden ist, dicht geprefst wird. Um dabei ein gutes Aneinanderhaften der einzelnen Prefsschichten zu sichern, ist der Stempel *p* mit einem Mittelzapfen *q* versehen, so dafs die einzelnen Prefsschichten ineinander greifen.



Der aus dem Rohre *n* austretende, dicht geprefste Mehlstrang würde nun sofort an der Umfangsfläche wieder Luft aufsaugen und dadurch eher dem Verderben anheimfallen; dem soll in der Weise begegnet werden, dafs die Poren des Mehlstranges, bevor dieselben an die Aufsenluft treten, sich mit einem indifferenten Gase, wie z. B. Kohlensäure, Stickstoff, durch Erhitzen von allen schädlichen Mikroorganismen gereinigter Luft u. s. w. füllen können. Hierzu ist vor der Mündung des Rohres *n* ein Rohr *o* in dasselbe eingeführt, welches das betreffende Gas zuleitet. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **263.** 382.)

Vergleichende Versuche über einige neuere Methoden zur Fettbestimmung in der Milch, von JOHN SEBELIN. Verf. teilt die Erfahrungen mit, die er mit der volumetrischen Fettbestimmungsmethode von AUG. CRONAUDER, sowie mit dem Laktokrite von DE LAVAL gemacht hat. Es scheint hiernach, dafs es gewisse Umstände gibt, welche verursachen, dafs die CRONAUDERsche volumetrische Fettbestimmungs-

methode entweder ganz mifsglückt, oder doch sehr oft zu niedrige Resultate gibt. Solche Unsicherheiten treten namentlich ein, wenn die untersuchte Milch vorher auf Eis oder bei Zimmerwärme aufbewahrt worden ist, oder wenn sie von altmilchenden Kühen abstammt. Bei den Versuchen zum Vergleiche zwischen dem Laktokrit und der chemisch exakten Gewichtsanalyse stellte sich fast immer eine nahezu vollständige Übereinstimmung heraus, indessen meint Verf., dafs seinen Versuchen keine allzu grofse Allgemeingültigkeit zugeschrieben werden darf, da die Milch ein sehr variabler Körper ist, und es daher möglich ist, dafs Milch von einer andren Fütterungsweise, als an dem Versuchsorte angewendet, andre Resultate mit dem Laktokrit liefern könnte. Auch fehlen noch die Erfahrungen, wie die Resultate beim Arbeiten mit dem Laktokrit in ungeübten Händen ausfallen. (*Landw. Vers.-Stat.* **33.** 393. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 233.)

6. Pharmazie.

Kupfer aus pharmazeutischen Extrakten zu entfernen, von P. Coudures. Das einfachste Mittel, um Kupfer aus Extrakten zu entfernen, ist die Elektrolyse. Wo die dazu erforderlichen Apparate nicht vorhanden sind, empfiehlt es sich, das Kupfer durch unterschwefligsaures Natron niederzuschlagen. Man löst zu diesem Zwecke einen kleinen Teil des betreffenden Extrakts in Wasser, prüft durch Eintauchen einer blanken Stahlklinge und setzt so lange tropfenweis unterschwefligsaures Natron zu, bis die von Zeit zu Zeit filtrierte Lösung auf Stahl keine rötliche Abscheidung mehr hervorbringt. Nachdem man durch diese Vorprüfung erfahren, wieviel unterschwefligsaures Natron ungefähr zu der ganzen Menge Extrakt erforderlich ist, behandelt man den Rest ebenso, filtriert und dampft von neuem ein. (*Arch. de Pharm.* Paris. 1887. 103.)

Prüfung von Pfefferminzöl, von M. Schimmel & Co. Man füllt ein Reagensgläschen fast vollständig mit dem zu untersuchenden Öl und bringt dasselbe in eine Kältemischung aus gleichen Teilen Salz und Schnee. Ist das Öl rein, so wird dasselbe nach Verlauf von 10—15 Minuten dick und undurchsichtig. Wirft man hierauf einige Kriställchen von Menthol hinein, so verwandelt sich in einiger Zeit das Öl in eine kristallinische Masse. Bleibt dagegen das Öl oder ein Teil desselben flüssig, so kann man annehmen, dafs ein Teil oder der Gesamtgehalt von Menthol daraus entfernt ist. (*Arch. de Pharm.* **Paris.** 1887. 104.)

Kleine Mitteilungen.

Über die japanesischen Blitzähren, von H. Schwarz. Diese äufserst zierlichen kleinen Feuerwerkskörper werden bekanntlich erhalten, wenn man Kalisalpeter, Schwefelpulver und Kienrufs auf das feinste pulvert und auf das innigste vermischt. Schwarz fand, dafs es dabei am zweckmäfsigsten ist, den Kienrufs vorher in einem Platin- oder Porzellantiegel tüchtig, bis zum Aufhören aller

Teerdampfentwickelung, auszuglühen, da der meiste rohe Kienrufs sehr beträchtliche Mengen teeriger Stoffe enthält.

Wird nun eine Messerspitze des Pulvers, etwa 15—20 mg, in feines, zu einem spitzen Rhombus zugeschnittenes Seidenpapier derart eingewickelt, dafs eine ährenförmige Gestalt, beiderseits zugespitzt, mit einer spindelförmigen Aufschwellung etwa 15 mm vom spitzen Ende, entsteht, und dieses kürzere Ende angezündet, so verläuft die Verbrennung in zwei Stadien. Zuerst tritt eine lebhafte von starker Gas- und Flammenentwickelung begleitete Verbrennung ein, etwa wie ein Schwärmersatz verbrennen würde; dann aber zieht sich der Salzrückstand zu einer glühenden Kugel zusammen, aus welcher nun, etwa 1 Minute lang, sich äufserst zierliche, vielfach verzweigte Blitze entwickeln, auf die endlich gröfsere Funken folgen. Fällt schliefslich die glühende Kugel herab, so zerspringt sie auf dem Boden in fortrollende glühende Kügelchen. Das passendste Verhältnis ist: 15 Kalisalpeter, 8 Schwefel und 3 Kienrufs. Auf Atomgewicht berechnet, ergibt dies, wenn man den Rufs als reine Kohle annimmt:

KNO_3	1,485	oder rund 6 Mol.
Schwefel	2,500	oder rund 10 At.
Kohlenstoff	2,500	oder rund 10 At.

Um den Vorgang der Zersetzung, besonders der Funkenbildung, zu ermitteln, wurde die Kugel, sobald das zweite Stadium der Blitzbildung eingetreten war, in Wasser abgelöscht; sie löst sich hierbei mit gelblicher Farbe auf. Beim Abfiltrieren bleibt unverbrannter Rufs zurück, das Filtrat enthält Schwefelkalium, das sich leicht durch Nitroprussidnatrium nachweisen läfst. Durch Ansäuern tritt starke Trübung durch Schwefel ein, was auf ein Polysulfid deutet. Nach Herausfällen des Schwefelwasserstoffes und Schwefels durch Chlorzink und Ansäuern mit Salzsäure erfolgt Trübung durch Chlorbarium, so dafs auch etwas K_2SO_4 vorhanden ist. Dagegen gelang es nicht, Salpetersäure oder salpetrige Säure in irgend bedeutender Menge nachzuweisen. Nur durch Sulfanilsäure, Salzsäure und schwefelsaures Naphtylamin war es möglich, eine Spur Salpetersäure nachzuweisen. Die geringe Menge Salpeter war demnach im ersten Stadium vollkommen verzehrt. Die Umsetzung erfolgt daher etwa in folgender Art: $6KNO_3 + 10S + 10C = K_2SO_4 + K_2S_4 + K_2S_5 + 6N + 7CO_2 + 3C$. In der glühenden Kugel, bei welcher die Wärme von aufsen durch Verbrennung des Schwefelkaliums aufrecht erhalten wird, wirkt die Kohle auf das entstandene schwefelsaure Kali ein, indem sie dasselbe nach der Formel $K_2SO_4 + 3C = K_2S + 2CO + CO_2$ reduziert. Das entstehende Gas schleudert nun sehr geringe Mengen der Masse nach aufsen, in denen sich nicht nur der Prozefs der Verbrennuug des Kaliumpolysulfides, sondern auch die Reduktion des Kaliumsulfates energisch fortsetzt, worauf eben die Teilung der Funken zurückzuführen ist. Die unverzweigten Schlufsfunken entstehen, weil der reduzierende Rufs nahezu aufgezehrt ist. In der abfallenden Kugel verbrennt nur noch der Rest des Kaliumpolysulfides. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **263.** 95.)

Strafbarkeit des Ausdrucks „gesetzlich geschützt." Die Worte „gesetzlich geschützt", die ein Fabrikant anwendet, lassen nach dem *Metallarbeiter* eine zweifache Deutung zu. Entweder hat der Fabrikant sagen wollen, sein Erzeugnis sei durch die Eintragung in die Musterregister vor Nachahmung gesichert, oder er hat andeuten wollen, dafs er ein Patent nachgesucht hat, welches zwar noch nicht erteilt, dessen Gegenstand aber durch die Auslegung im Kaiserl. Patentamte und die Veröffentlichung des Titels im *Reichsanzeiger* einstweilen gegen unbefugte Nachahmung geschützt ist. Im Publikum wird allgemein angenommen, dafs die Bezeichnung „gesetzlich geschützt" andeuten soll, dafs ein Musterschutz auf den betreffenden Gegenstand erlangt wurde. Diese Bezeichnung ist in diesem Falle aber strafbar, was dem grofsen Publikum nicht allgemein bekannt sein dürfte. Denn die Wahl des Ausdrucks „gesetzlich geschützt" bei öffentlicher Anpreisung von Industrieartikeln führt zu der Annahme, dafs ein Patentschutz bestehe, und ist daher strafbar, wenn letztere Voraussetzung nicht zutrifft. (Beil. *Ind.-Bl.* 1887. 39).

Unzulässigkeit der gleichzeitigen Verwendung von Kupfer und Zink für Bauarbeiten. In der *Illustr. Ztg. f. Blechind.* werden mehrere Fälle an-

geführt, welche die alte Wahrheit bestätigen sollen, dafs Zink bald zerstört wird, wenn es selbst in nicht unmittelbarer Verbindung mit Kupfer steht und gleichzeitig Feuchtigkeit hinzukommt. Infolge dessen sind namentlich Dachrinnen aus Zink, die das Regenwasser von einem Kupferdach ableiten, der raschen Zerstörung unterworfen, welche sich in der Weise äufsern soll, dafs der vom Wasser losgelöste Grünspan des Kupferdaches sich teilweise auf dem Zinkblech ablagert und hier Löcher einfrifst. Eine ähnliche Zerstörung tritt ferner ein, wenn Ornamente oder sonstige Teile aus Zinkgufs auf Kupferdächern angebracht werden. Namentlich an den Befestigungsstellen der Stücke wird das Zink zerfressen, und dadurch die Haltbarkeit sehr vermindert, so dafs solche Zinkteile möglicher Weise losgehen und vom Dache fallen können. (*Industrie-Ztg.* **49.** 1886. *Ind.-Bl.* 1887. 78.)

Über die Blüten des Butterbaums (Bassia Latifolia) als eine Quelle für Zuckergewinnung, von H. S. Elworthy. Die in den Tagesblättern vielfach wiederkehrenden Mitteilungen über den hohen Zuckergehalt der Blüten des Butterbaums und die Hoffnungen, dafs dieselben geeignet wären einen gefährlichen Konkurrenten des Zuckerrohres abzugeben, beruhen auf Irrtum. Die Analysen, welche neuerdings gemacht sind, ergeben, dafs nur eine verhältnismäfsig geringe Quantität kristallisierbaren Zuckers (Saccharose) sich in diesen Blüten befindet, während der gröfste Teil als Invertzucker und Glukose darin enthalten ist. Der durch Gärung aus diesen Blüten dargestellte Spiritus enthält eine ungewöhnlich grofse Menge Fuselöl und hat einen widerlichen Geruch, so dafs eine ganz besonders sorgsame Reinigung erforderlich ist. Man hat daher in der letzten Zeit die Verwendung dieser Blüten für alkoholische Getränke ganz aufgegeben. (*Journ. Soc. Chem.* Ind. 1887. 21).

Der deutsche Bierverbrauch von 1872 bis 1885. Der Bierverbrauch ist ein ziemlich sicherer Gradmesser des allgemeinen Wohlstandes, weil er sich auf die breiten Massen des Volkes stützt. Das neueste statistische Jahrbuch für das Deutsche Reich von 1886 enthält Zahlen über den Bierverbrauch im deutschen Zollgebiet, wonach der mutmafsliche Verbrauch von 1872 bis 1885 von 33302000 hl auf 41325000 hl gestiegen ist. Es kamen mithin, da die Bevölkerung des Reichs im Jahre 1885 nahezu 47 Millionen betrug, etwa 90 l auf den Kopf der Bevölkerung; da man aber $^1/_3$ auf die Kinder einrechnen mufs, so bleiben nur $^2/_3$ Erwachsene, und da wieder unter den Erwachsenen die Frauen die gröfsere Hälfte bilden, so kommen durchschnittlich in Deutschland nahezu 270 l auf den erwachsenen Mann. In Bayern ist der Bierverbrauch ein weit gröfserer als im Durchschnitt der des Reichs, ebenso in Sachsen. In Sachsen ist die Biergewinnung 1845—1885 von 1,5 Millionen Eimer auf 5,08 Millionen Eimer, d. i. von 1,01 auf 3,3 Millionen Hektoliter gestiegen. Da Sachsen im Jahre 1885 3182003 Einwohner zählte, unter denen nur etwa 1 Million erwachsene männliche Personen über 15 Jahre sich befinden, so kommen auf jede erwachsene männliche Person jährlich weit über 300 l Bier. (Beilage d. *Ind.-Bl.* 1887. **45.**)

Bleichen von fetten Ölen mittels Kaliumpermanganat. 30 k des zu bleichenden Öles läfst man nach und nach zu einer Lösung von 1 k Kaliumpermanganat laufen und schüttelt während zwei Tagen tüchtig durch. Alsdann gibt man noch 20 l Wasser und 5 k käufliche Salzsäure von 20—22° B. zu und rührt abermals stark durch. Nach einigen Tagen trennt man das saure Wasser vom Öle, wäscht dieses zur Entfernung anhängender Säure mit warmem Wasser und filtriert schliefslich durch Kohle. (*Polyt. Notizbl.* 1887. **42.** 16.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 14. VII. Jahrgang. 9. April 1887.

Vereinsnachrichten.

Die einmaligen Sammlungen für die Spar- und Unterstützungskasse des Vereins haben zu dem erfreulichen Resultat geführt, daſs schon jetzt 900 M. an die Lebensversicherungs- und Ersparnisbank in Stuttgart abgeführt werden konnten, und ist somit thatsächlich ein Fundament gewonnen, auf welchem der Verein weiter bauen kann, und für welches er den opferwilligen Wohlthätern zum herzlichsten Danke verpflichtet ist.

Die äuſserst günstigen Bedingungen, welche die Stuttgarter Bank unsern Mitgliedern bietet, werden gewiſs auch noch mehr Kollegen, als bisher, veranlassen, gegebenen Falls mit dieser Gesellschaft abzuschlieſsen und dadurch indirekt und ohne jedes Opfer zur Festigung des Vereins beizutragen.

Hierbei muſs ich noch bemerken, daſs die Bank die liberalsten Versicherungsbedingungen bietet. Mit Einlösung der Police tritt die Versicherung ohne Karenzzeit in volle Kraft, nur nachweisbarer Betrug macht solche hinfällig, aber auch dann wird Abfertigung wie im Fall der Kündigung gewährt.

Der Versicherte kann in Europa, Nordamerika und an allen Küstenorten des mittelländischen Meeres beliebig Aufenthalt nehmen.

Im Kriegsfall wird die Fortsetzung der Versicherung bis zu einer gewissen Höhe gegen mäſsige Bedingungen gewährleistet. Tod durch Unglücksfall oder Duell wird dem gewöhnlichen Todesfall gleichbehandelt, auch bei Selbstmord wird die volle Versicherungssumme ausbezahlt, wenn die That infolge Geistesstörung oder schwerer körperlicher Leiden verübt wurde, unter allen Umständen aber werden die Einlagen zurückvergütet.

Die Sterbfallsummen werden sofort ohne Diskontoabzug berichtigt. Die sich ergebenden Überschüsse fallen voll und ganz den Versicherten zu und können in vier verschiedenen Formen bezogen werden, so daſs allen Wünschen und Verhältnissen der Versicherten willfahrt werden kann.

Der Geschäftsführer.

Zur Aufnahme in den Verein analytischer Chemiker haben sich gemeldet:

Herr Th. MURDFIELD, Assistent am Lebensm.-Unters.-Amt Hannover.
„ Dr. ALFONS BUJARD, „ „ „ „ „ Stuttgart.

Original-Abhandlungen.

Beiträge zur Analyse der Thone.

(Mitteilung aus dem SCHMITTschen Laboratorium zu Wiesbaden.)

1. Bestimmung der Kieselsäure.

Es ist auffallend, wie oft sich Fehler analytischer Methoden der allgemeinen Beachtung entziehen, selbst wenn auf ihre Existenz von berufenster Seite aufmerksam gemacht ist und über ihre Gröfse bestimmte Angaben vorliegen. Das ist auch bei Bestimmung der Kieselsäure und, im Zusammenhange damit, der Thonerde der Fall. Jeder Keramiker weifs, von welchem grofsen Einflusse auf die Beurteilung eines Thones gerade das Verhältnis dieser beiden Verbindungen zu einander ist, welches eine erhebliche Verschiebung, meistens zu gunsten der Thonerde, erleidet, wenn nicht die zwei Fehlerquellen: Verunreinigung der Kieselsäure durch Thonerde und Löslichkeit der Kieselsäure, Beachtung finden. Namentlich ist es die letztere, welche nur selten berücksichtigt wird und, wie es in den meisten Handbüchern der analytischen Chemie teils wörtlich, teils dem Sinne nach heifst, nur bei „recht genauen“ Untersuchungen berücksichtigt zu werden braucht, während eine Prüfung der Kieselsäure auf ihre Reinheit für geboten erklärt und häufig auch von den Auftraggebern von Thonanalysen ausdrücklich verlangt wird.

Dafs es nur mit Beachtung der bezeichneten Fehlerquellen gelingt, Kieselsäure und Thonerde genau zu bestimmen hat bereits BUNSEN[1] gezeigt. Nach ihm hat LUDWIG[2] diese Notwendigkeit mit Zahlen belegt und auch BISCHOF in seinem Werke über feuerste Thone gelegentlich der Analysen der Normalthone erwähnt. Meine im folgenden mitgeteilten Versuche bestätigen lediglich das von diesen Forschern bekannt gegebene. Das bei denselben und überhaupt bei Thonanalysen von mir durchgeführte Verfahren ist folgendes:

Zum Aufschliefsen verwende ich in der Regel etwa $^{1}/_{2}$ g Substanz und das von HOLTHOF[3] empfohlene Natriumbikarbonat. Beide werden durch Zusammenreiben in einer Achatschale innigst gemischt und im Platintiegel über einem MASTEschen Brenner mit dreifachem Luftzuge zuerst gelinde und bei allmählich gesteigerter Temperatur zuletzt bis zur hellen Rotglut erhitzt. Den Schmelzkuchen weiche ich in einer Platinschale mit Wasser auf, zersetze ihn mit Salzsäure und

---

[1] *Ann. d. Ch.* **61**. 265.
[2] *Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Ch.* **9**. 322.
[3] *Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Ch.* **23**. 499.

dampfe auf dem Wasserbade zur Trockne. Den trocknen Rückstand erwärme ich einige Zeit im Sandbade auf etwa 300°, in letzter Zeit auch nur auf etwa 150° im Luftbade — einen wesentlichen Einfluſs scheint mir die Höhe der Temperatur nicht zu haben —, bis sich dem Geruche keine Salzsäure mehr bemerkbar macht, durchtränke mit Salzsäure, lasse etwa 1/2 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und übergieſse mit kaltem Wasser. Die zuerst durch 5maliges Dekantieren, zuletzt auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschene Kieselsäure bringe ich feucht in den Platintiegel uud erhitze sie allmählich zur hellen Rotglut. Sollten sich schwer verbrennliche Kohlenpartikelchen zeigen, so sind diese ein sicherer Beweis ungenügenden Auswaschens; man wird eine beachtenswerte Gewichtsabnahme, welche den kleinen Kohlenteilchen allein nicht zuzuschreiben ist, bemerken, wenn man nochmals mit Salzsäure zur Trockne dampft, auswäscht und wiederum wägt. Die gewogene Kieselsäure wird mit Fluſssäure behandelt, die fast nie fehlende Thonerde (+ Eisenoxyd) bestimmt und in Abzug gebracht.

Das Filtrat verdampfe ich abermals in der Platinschale, jedes Erwärmen in Glas- oder Porzellangefäſsen vermeidend; ausnahmslos erhalte ich jetzt von neuem einen in verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstand, der jedoch selten reine Kieselsäure ist, sondern in der Regel relativ groſse Mengen Thonerde enthält; unter allen Umständen ist eine genaue direkte oder Differenzbestimmung geboten. Die aus dem Filtrate von diesem Rückstande gefällte und geglühte Thonerde löst sich stets klar in verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen Wasser : 1 Volumen Säure), wenn die Fällung in Schalen von Berliner Porzellan geschah, während aus Gläsern, selbst aus guten böhmischen Gläsern nicht unbeträchtliche Mengen Kieselsäure gelöst und mit der Thonerde wieder niedergeschlagen werden.

Ist in einem Thone auch die Thonerde zu bestimmen, so verdampfe ich das Filtrat von der Hauptmenge Kieselsäure nicht zur Trockne, sondern bestimme die gelöste Kieselsäure durch Lösen der geglühten Thonerde; sie bleibt alsdann in durchsichtigen Flocken zurück, die sich der Beachtung leicht entziehen, und pflegt, wenn überhaupt, selten mehr als höchstens einige Dezimilligramme Thonerde zu enthalten.

Die in der vorbezeichneten Weise ausgeführten Kieselsäurebestimmungen ergaben folgende Resultate:

	1. Glassand.	2. Glassand.	3. Thon.	4. Thon.
Einwage	:0,8544 g	0,6392 g	0,5125 g	0,5340 g
Unreine SiO_2	:0,8508 g	0,6357 g	0,2655 g	0,3275 g
darin:				
$Al_2O_3(+Fe_2O_3)$:	Spur = 0 p.z.	0,0006 g = 0,09 p.z.	0,0008 g = 0,15 p.z.	0,0018 g = 0,33 p.z.
Das eingedampfte Filtrat ergab:				
Rückstand	: nicht bestimmt.	0,0019 g	0,0055 g	0,0048 g
darin:				
SiO_2	:0,0013 g = 0,14 p.z.	0,0013 * = 0,20 p.z.	0,0028* = 0,54 p.z.	0,0029* = 0,54 p.z.
Al_2O_3	: Spur.	0,0006 g	0,0027 g	0,0019 g

* Der Rückstand wurde mit Fluſssäure behandelt, Thonerde direkt, Kieselsäure aus der Differenz bestimmt.

	5. Thon.	6. Thon.	7. Thon.	8. Thon.
Einwage	:0,5225 g	0,5051 g	0,5056 g	0,5584 g
Unreine SiO_2	:0,3168 g	0,3576 g	0,3176 g	0,4863 g
darin:				
$Al_2O_3(+Fe_2O_3)$	:0,0012 g = 0,23 p. z.	0,0020 g = 0,39 p. z.	0,0015 g = 0,29 p. z.	0,0019 g = 0,19 p. z.
Das eingedampfte Filtrat ergab:				
Rückstand	:0,0039 g	0,0030 g	0,0056 g	0,0026 g
darin:				
SiO_2	:0,0019 g = 0,36 p. z.	0,0022 g = 0,43 p. z.	0,0026 g = 0,51 p. z.	0,0015 g = 0,27 p. z.
Al_2O_3	:0,0018 g	0,0008 g	0,0028 g	0,0004 g

Der durch die Löslichkeit der Kieselsäure bedingte Fehler ist bei allen diesen Analysen gröſser, als der durch Verunreinigung der Kieselsäure verursachte. Häufig kompensieren beide einander nahezu. Mit wie geringer Sicherheit man indessen hierauf rechnen darf, beweist die Analyse 3. Durchaus unzulässig erscheint es aber, den erstgenannten Fehler ausschlieſslich zu berücksichtigen.

Neuerdings kommen häufig ausnehmend stark gebrannte Thone in den Handel und zur Analyse. Dieselben setzen der alkalischen Aufschlieſsung bedeutenden Widerstand entgegen und hinterlassen eine sehr unreine Kieselsäure. Diese enthielt in 2 Fällen, über welche mir gerade Notizen zur Hand liegen, 2,22 p. z. und 2,19 p. z. Thonerde. Solche abnorme Fälle wird man jedoch nur bei auſsergewöhnlich stark gebrannten Thonen beobachten, wie daraus hervorgeht, daſs mit Ausnahme von Probe 1, 4 und 8 alle Proben vor dem Aufschlieſsen zur Bestimmung des Glühverlustes benutzt, Nr. 3 dagegen als gebrannter Thon zur Analyse eingeliefert worden war.

2. Bestimmung des Sandes.

Als „Sand" wird bekanntlich der nach Zersetzung des Thones durch andauerndes Behandeln mit nur schwach verdünnter Schwefelsäure sowie Abrauchen derselben verbleibende und in konzentrierter Natriumkarbonatlösung unlösliche Rückstand verstanden. Da die Bestimmung desselben ein Glühen nicht gestattet, pflegt man den in Schwefelsäure unlöslichen Rückstand auf einem gewogenen Filter zu sammeln und einen aliquoten Teil zur alkalischen Auskochung zu verwenden. Die Anwendung getrockneter und gewogener Filter gehört nun nicht gerade zu den Annehmlichkeiten der analytischen Praxis und dürfte infolge ihrer Wasseranziehung auch stets leicht zu Ungenauigkeiten führen; ich vermeide sie daher, wo es nur irgend angeht, und setze an Stelle eines gewogenen Filters zwei unter gewöhnlichen Umständen ins Gleichgewicht gebrachte Filter, welche beim Filtrieren in einander gesteckt werden und von denen das äuſsere als Tara dient.

Aber auch die Anwendung solcher Filter ist bei der Sandbestimmung in Thonen bedenklich, weil man häufig bei der Filtration und dem Auswaschen des ungelösten Rückstandes anfangs trübe, erst nach wiederholtem Aufgieſsen klar durchlaufende Flüssigkeiten erhält.

Seit einer Reihe von Jahren hat sich mir ein Verfahren der Anwendung gewöhnlicher Filter bewährt, welches auf einem einfachen rechnerischen Kunstgriffe beruht.

Ich trockne nämlich den ausgewaschenen Rückstand im Filter bei nicht zu hoher Temperatur, aber auch so weit und so lange, daſs sicher alle Teile des Rückstandes einen gleichen Trockengrad haben. Alsdann lasse ich ihn einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur so viel Feuchtigkeit wieder anziehen, daſs eine Veränderung des Gewichtes während des Wägens nicht mehr stattfindet. Der gröſste Teil des Rückstandes läſst sich nun bequem aus dem Filter entfernen; der Rest beträgt selten mehr als 50—60 mg, oft kaum 30 mg. Das Gewicht der Hauptmenge des Rückstandes wird nun bestimmt und in 2 annähernd gleiche genau gewogene Teile geteilt, von denen der eine (a) geglüht, der andre (b) zur alkalischen Auskochung benutzt wird. Aus dem Gewichte des geglühten Teiles a, der zu weiteren Kontrollbestimmungen verfügbar bleibt, läſst sich nun leicht b wasserfrei berechnen, und, da man durch Glühen und Verbrennen des Filters c wasserfrei erhält, ist somit die ganze Menge wasserfreien Rückstandes und die Verhältniszahl a : b : c : (a + b + c) in getrocknetem wie wasserfreiem Zustande sehr genau gegeben, da die Gröſse von c, welche im schlimmsten Falle um eine Kleinigkeit ungenau gefunden werden könnte im Verhältnisse zu dieser sehr klein ist.

Wiesbaden, März 1887. MEINEKE.

Die Zwischendecken unsrer Wohnungen.

Erwiderung an Herrn NUSSBAUM.

Nach Herrn NUSSBAUM macht mir meine Kritik über die antiseptische Wirkung seines sog. Kalktorfs „sehr wenig Ehre"; denn ich dürfte wissen:

1. daſs die fäulniswidrige Wirkung in seinem Präparat nicht der Torf sondern der Ätzkalk ausübt, und zwar so lange, bis aller Kalk durch die Kohlensäure der Luft in kohlensauren Kalk verwandelt ist;

2. daſs sein Präparat „ähnlich dem Kalkmörtel durch die Aufnahme von Kohlensäure zu einem festeren Stoff sich verwandelt und nicht einer allmählichen Zersetzung durch Oxydation unterliegt."

Darauf habe ich zu erwidern:

ad 1. Nur wenn der Kalk als ein nasser Brei verwendet würde, könnte derselbe antiseptische Wirkung für solange besitzen, bis aller Kalk in kohlensauren Kalk verwandelt wäre. Herr NUSSBAUM verwendet jedoch seinen Kalktorf nicht als nassen Kalkbrei, sondern erst nach dem Trocknen an der Luft, wobei derselbe an der Oberfläche ganz in neutral reagierenden kohlensauren Kalk übergeht, welcher keine antiseptische Wirkung mehr besitzt; der im Inneren der getrockneten Masse noch verbleibende Ätzkalk ist dann von kohlensaurem Kalk umhüllt und kann infolge dessen nicht mehr zur Wirkung gelangen.

ad 2. Das Verhalten von Kalkmörtel und von Kalktorf läſst sich gar nicht vergleichen, da dem Kalkbrei zur Gewinnung des ersteren eine nicht oxydable, unorganische Substanz (Sand), und zur Darstellung

des letzteren eine leicht oxydable, organische Masse (Torf) zugesetzt wird. Der Sand kann freilich im Laufe der Zeit keiner Oxydation und Zersetzung unterliegen, wohl aber die Torfsubstanz. Für die Unzerstörbarkeit des Kalkmörtels liegt eine Jahrtausende währende Erfahrung vor, für die des Kalktorfs noch gar keine.

Gegen den von mir erwähnten Vorschlag, einen zuvor erhitzten Bauschutt als Füllmaterial zu benutzen, führt Herr Nussbaum seine eignen Erfahrungen an. Leider kann ich aus seinen undeutlichen Worten nicht ersehen, ob er Erfahrung besitzt

a. bloſs über nicht erhitzten, oder

b. auch über zuvor erhitzten Bauschutt resp. dessen Preis.

Das, was er über die Verwendung des nicht erhitzten Bauschuttes anführt, ist ohnehin allgemein längst bekannt, und da er nicht einmal eine annähernde Angabe über den Kostenpunkt des Erhitzens bringt, so muſs ich annehmen, daſs er darüber selbst noch gar keine Erfahrung besitzt. Bei Bauschutt betont Herr Nussbaum den „vielfachen Transport“, ohne zu bedenken, daſs für seinen Kalktorf doch auch transportiert werden muſs, und zwar zuerst der Kalkstein zum Kalkofen und dann der gebrannte Kalk sowie der nötige Torf. Dieser Transport wird aber in den meisten Städten eine Verfrachtung sowohl per Bahn als auch auf der Axe erfordern. Beim Erhitzen des Bauschuttes sollen nach Herrn Nussbaum auch noch die „hohen“ Anschaffungskosten der dazu erforderlichen Apparate ins Gewicht fallen. Das möchte ich doch sehr bezweifeln; denn dazu werden wohl die einfachsten Heizvorrichtungen genügen und vielleicht sehr transportable. Solange Herr Nussbaum keine Zahlen für die Kosten des Erhitzens von Bauschutt vorführen kann, sind seine bloſsen Behauptungen nicht stichhaltig.

Wenn Herr Nussbaum erklärt, daſs ihm als Architekten eine Kritik der Dr. Hartigschen Behauptungen über den angeblichen Gehalt der Koksasche an kohlensaurem Kali „nicht zusteht“, so ist zwar die Offenheit, mit welcher er seine trotz Besuch eines chemischen Laboratoriums ungenügenden Kenntnisse in der Chemie selbst bekennt, anerkennenswert; nur dürfte ihm unter solchen Verhältnissen die Veröffentlichung der von ihm ausgeführten zweifelhaften chemischen Analysen (wie Stickstoffbestimmungen) gleichfalls nicht zustehen.

Der Nussbaumschen Behauptung, die Hartigschen Versuche enthielten „wichtige Thatsachen“, gegenüber halte ich meine im V. Jahrg. des *Repertorium*. Seite 199 angeführte Kritik, daſs die Hartigschen Ergebnisse an Unwahrscheinlichkeit leiden, vollkommen aufrecht.

München. A. Wagner.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Eigenschaften der Olivenöle, von M. ALBERT LEVALLOIS.

1. Intensität der Farbe.

Die Bestimmungen mit dem Kolorimeter von DUBOSE ergaben, daſs dasselbe Olivenöl zu Ende der Ernte (welche 7 Monate in Anspruch nimmt) 17mal weniger gefärbt ist, als zu Anfang derselben, und daſs daher diese Bestimmung zu keinen Schlüssen über die Beschaffenheit eines Öles brauchbar ist.

2. Dichtigkeit.

Bei 15° beträgt das spez. Gew. des Olivenöls 0,9167—0,9177. Bei 24° 0,911. Bei der letzten Temperatur ergaben folgende Öle die nebenstehenden Resultate:

Baumwollsamenöl	0,9165
Sesamöl	0,917
Mohnöl	0,9205
Leinöl	0,928

3. Einwirkung des CAILLETET- und AUDOYNAUDschen Reagens.

Das Reagens von CAILLETET (Salpetersäure mit Stickoxydgasen) gibt eine grüne Färbung, welche nicht immer rein ist. Das Reagens von AUDOYNAUD (Einwirkung von Salpeterschwefelsäure und Äther auf das mit Kaliumbichromat versetzte Öl) gibt eine deutliche Grünfärbung, welche jedoch zuweilen eine Beimischung von gelb hat. Es haben daher diese Reagenzien für die Prüfung von Olivenöle keine Bedeutung.

4. Absorption von Brom.

Die Fettsäuren des verseiften Olivenöles nehmen auf 1 g zwischen 500 und 544 mg Brom auf. Das einzige Öl, welches eine ungefähr gleiche Anzahl (530 mg) Brom aufnimmt, ist das Erdnuſsöl. Dieses letztere ist jedoch vom Olivenöl leicht dadurch zu unterscheiden, daſs seine Seifenlösung in 50 ccm Alkohol beim Stehen erstarrt, während die Olivenseife flüssig bleibt. Die übrigen Öle absorbieren eine beträchtlich gröſsere Menge von Brom, und zwar:

Rüböl	640 mg
Baumwollsamenöl	645 „
Sesamöl	695 „
Mohnöl	835 „
Leinöl	1000 „

Zur Bestimmung dieser Absorptionskoeffizienten verfährt man auf folgende Weise:

Man wägt 5 g des betreffenden Öles in ein Probierröhrchen von ungefähr 150 mm Länge, von 15 mm Durchmesser, und gibt hierzu 10 ccm einer alkoholischen Kalilösung (1 Teil Kalihydrat auf 5 Teile 93 grädchen Alkohol). Man verschlieſst das Röhrchen mit einem

Kork und erhitzt in einem schwach kochenden Wasserbade etwa 1/4 Stunde bis zur vollständigen Verseifung und füllt dann mit Alkohol bis zu einem Volumen von 50 ccm auf. Von dieser alkoholischen Lösung bringt man 5 ccm in ein Gläschen mit eingeschliffenem Glasstopfen, säuert mit Salzsäure an und titriert mittels einer wässerigen, möglichst konzentrierten Bromlösung, deren Titer man mit arseniger Säure festgestellt hat, bis nach dem letzten Zusatz nach Umschütteln des Fläschchens die gelbliche Farbe nicht mehr verschwindet. (*Arch. de Pharm.* Paris. 1887. 109.)

Über den Metallgehalt Oberschlesischer Steinkohlen, von Ed. Jensch. Im Oberschlesischen Zinkhüttenbetriebe finden fast ausschliefslich diejenigen geringwertigen Kohlensorten Verwendung, welche zu andern Zwecken kaum noch tauglich sind. Da nach einer weitverbreiteten Ansicht die Minderwertigkeit dieser sog. Klein- und Staubkohlen nicht allein auf deren Feinkörnigkeit beruht, sondern auch von einem höheren Gehalte an Schwefelkies abhängig sein soll, welcher beim Brennen durch Bildung feuerbeständiger Sulfate ein leichteres Verschlacken bewirkt und den Röststäben nachteilig wird, so trat Verf. dieser Frage näher und untersuchte nachstehende Kohlensorten:

1. Ungewaschene Würfelkohlen vom Schmiederschachte bei Poremba;
2. Gewaschene Kohlen ebendaher aus der Kohlenwäsche der Friedenshütte;
3. Staubkohlen vom Schmiederschacht;
4. Staubkohlen der Wolfganggrube (Valentinschacht) bei Ruda;
5. Staubkohlen vom Gotthardsschacht der Paulusgrube bei Morgenroth;
6. Kleinkohlen vom Aschenbornschacht der Gottessegenhütte bei Antonienhütte.

Die hier angeführten Nummern bedeuten in den nachstehenden Tabellen die entsprechenden Kohlensorten.

Der Schwefelkies ist in diesen Kohlensorten zwar reichlich, aber meistenteils in unsichtbarer Form enthalten, in geringem Maſse tritt er in glänzenden Schüppchen oder Körnern auf, noch seltener in Kriställchen oder gar in Nestern, dagegen zeigen sich häufig rötlich-gelbe Tüpfel von basischem Eisenoxydsulfat.

Die analytische Prüfung erfolgt in der Art, daſs einmal die bei 100° getrocknete und feinzerriebene Kohle mit Salpetersäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat in der Kälte ausgelaugt, im Filtrate der Schwefel bestimmt und auf FeS_2 berechnet wurde. Daneben wurde die in der Kohle bez. deren thonigen Bestandteilen schon ursprünglich vorhandene Schwefelsäure durch längeres Kochen mit Chlorwasserstoffsäure ausgelaugt und bestimmt. Da aber in der salpetersauren Lösung überraschender Weise ein wenn auch geringer Bleigehalt nachweisbar war, so wurden auch die Aschen sämtlicher sechs Kohlensorten einer Gesamtanalyse unterworfen.

Ein höherer Schwefelgehalt wurde dabei in den schlechteren

Kohlensorten nur zum Teil festgestellt; doch zeigte die gewaschene Kohle naturgemäfs die geringsten Mengen, wie nachstehend ersichtlich.

	1	2	3	4	5	6	Durchschnitt
p. z. Asche	12,98	3,82	16,24	21,26	14,61	11,74	13,44
Davon in 100 Teilen:							
Gesamt-SO_3	12,83	7,38	9,48	11,84	12,61	10,88	
Ursprüngl. SO_3	0,16	0,18	0,25	0,13	0,17	0,45	0,22
Unterschied	12,67	7,20	9,23	11,71	12,44	10,43	
Entspricht S in Asche	5,07	2,88	3,69	4,68	4,98	4,17	
Entspricht S in Kohle	0,66	0,11	0,60	1,00	0,73	0,48	
Enspricht FeS_2	1,24	0,21	1,12	1,87	1,46	0,90	1,14
Direkt bestimmt FeS_2	1,30	0,23	1,17	1,90	1,52	0,93	1,17

Die Zusammensetzung der Aschen war folgendermafsen:

	1	2	3	4	5	6	Durchschnitt
Sand	39,45 (Sand + Lösl. SiO_2)	26,07 (Sand + Lösl. SiO_2)	3,86	6,89	6,43	9,20	34,47 (Sand + Lösl. SiO_2)
Lösl. SiO_2			20,94	38,34	28,20	27,45	
Al_2O_3	18,23	27,80	20,63	15,84	23,82	28,57	22,48
Fe_2O_3	15,68	19,84	26,02	19,27	18,58	10,76	18,36
MnO	1,33	0,42	2,84	1,17	1,43	0,20	1,23
ZnO	0,26	0,37	1,12	0,09	0,55	0,86	0,52
PbO	0,021	0,069	0,058	0,037	0,082	0,056	0,054
CdO	0,008	0,001	0,003	0,005	0,004	0,002	0,004
CaO	6,02	11,15	6,40	2,16	3,29	7,45	6,08
MgO	2,44	4,21	4,69	0,81	0,87	2,00	2,50
Alkalien	2,17	0,76	2,98	2,10	3,09	2,09	2,20
SO_3 (Ges.)	22,83	7,38	9,48	11,84	12,61	10,88	10,83
P_2O_5	1,29	1,48	0,85	1,09	0,97	0,23	0,98
Sa.	99,73	99,55	99,87	99,64	99,93	99,75	99,71

Sämtliche Aschen mit Ausnahme der heller gefärbten No. 6 waren stark rötlich. Obgleich in dem thonigen Bestandteil der Kohlen etwas Oxydul nachweisbar war, ist doch alles Eisen als Oxyd berechnet. Ferner ist zu bemerken, dafs der Phosphorsäuregehalt der Asche No. 4 ein ungemein schwankender ist; Bestimmungen bei dieser Kohle, die in 2—3 wöchentlichen Zwischenräumen ausgeführt wurden, hielten sich in den Grenzen von 0,18—1,86 p. z.; die Phosphormengen steigerten sich bei gleichzeitiger Verminderung des Eisens.

Legt man die aus obigen 6 Analysen ermittelten Durchschnittswerte der Berechnung zu Grunde, so erhält man folgende Zusammensetzung der Kohlen als solche:

SiO_2	4,633	p. z.
Al_2O_3	3,021	„
Fe_2O_3	1,760	„
FeS_2	1,137	„
MnO	0,165	„
ZnO	0,070	„
PbO	0,0073	„
CdO	0,0005	„
CaO	0,817	„
MgO	0,336	„
Alkalien	0,295	„
SO_3	0,030	„
P_2O_5	0,132	„
Sa.	12,404	p. z.

Die Differenz zwischen dem Durchschnittsaschengehalte und der berechneten Summe mineralischer Bestandteile erklärt sich durch die Aufnahme von Sauerstoff während des Glühprozesses.

Mit Benutzung dieser Zahlen ergibt sich daher pro Tonne Steinkohlen à 1000 kg ein Gehalt von

17,28	kg	Fe
1,27	„	Mn
0,56	„	Zn
0,068	„	Pb
0,0044	„	Cd
1,32	„	P_2O_5 : 0,576 P
6,08	„	S

Nun betrug die Steinkohlenförderung Oberschlesiens im Jahre 1885 rund 12734000 Tonnen, die leider nicht verwertbare Ausbeute an diesen Metallen betrug daher

220000	Tonnen	Fe
16170	„	Mn
7130	„	Zn
865	„	Pb
56	„	Cd
77400	„	S
16820	„	P_2O_5.

Da die den Erzgruben näher gelegenen Kohlenförderungen weit reicher an Schwefelkies und seinen Beimengungen, als Zinkblende, Bleiglanz u. s. w. sind, so bleiben die hier berechneten Zahlen noch weit hinter der Wirklichkeit zurück. (*Chem. Ind.* 1887. 54.)

Prüfung von Jodkalium, von M. Nicot. Bringt man Natriumjodat in Gegenwart von Schwefelsäure mit Jodkalium zusammen, so bilden sich die Sulfate des Natriums und Kaliums und sämtliches Jod wird frei.

$$2(JO_3Na) + 10(JK) + 6SO_3 = SO_4Na_2 + 5(SO_4K_2) + 12J.$$

Zur Ausführung stellt man sich eine Lösung aus 4,78 g Natriumjodat und 15 g Schwefelsäure in 1 Liter Wasser her. 50 ccm dieser Normallösung machen sämtliches Jod aus 100 ccm einer 1prozentigen Jodkaliumlösung frei. Man löst 1 g des zu prüfenden Jodkaliums in 100 ccm Wasser und fügt tropfenweis von der obigen Normaljodatlösung zu, bis die gelbliche Färbung nicht mehr verschwindet. (*Arch. de Pharm.* Paris. 1887. 104.)

Über die Untersuchung von Acetylverbindungen und eine neue Methode zur Analyse der Fette, von R. BENEDICT und F. ULZER. Die Bestimmung des Acetyls der meisten Acetylderivate der Fettkörperreihe läſst sich durch Ermittelung der Alkalimenge, welche zur vollständigen Verseifung der Verbindung erforderlich ist, ausführen. Die Titrierung geschieht genau wie bei der Bestimmung der Verseifungszahl nach der KÖTTSTORFERschen Methode. Dieses Verfahren verwenden die Verfasser zur Bestimmung des Molekulargewichts der höheren Fettalkohole, indem letztere vorerst in den betreffenden Essigester verwandelt werden, sowie auch zur Untersuchung der Oxysäuren; letztere werden acetyliert und die Säurezahl, d. h. jene Alkalimenge, welche 1 g der Verbindung sättigt, und die Verseifungszahl bestimmt.

Die Differenz dieser beiden Zahlen gibt an, wie oft die Acetylgruppe in derselben enthalten war, resp. die Zahl der Hydroxylgruppen der nicht acetylierten Verbindung. Die Verfasser haben nun diese Methode auch zur Untersuchung der Fette angewendet und in der folgenden Tabelle die Zahl mehrerer bereits untersuchter Öle angeführt. Wie ersichtlich, läſst sich aus der Acetylzahl die Gegenwart oder Abwesenheit von Oxysäuren erkennen, ferner Fette von bekanntem Oxysäuregehalte identifizieren, sowie in einzelnen Fällen Verfälschungen qualitativ und quantitativ nachweisen.

So läſst sich das Rizinusöl durch seine hohe Acetylzahl von allen andern Fetten unterscheiden und eine Verfälschung desselben durch andre Öle leicht erkennen, da ein Zusatz von 5 p. z. zu derselben die Acetylzahl schon um 7,5 Einheiten erniedrigt. Cottonöl wird gleichfalls leicht durch seine Acetylzahl identifiziert.

Fettsäuren aus	Nichtacetyliert		Acetyliert		
	Säurezahl	Molekulargewicht	Säurezahl	Verseifungszahl	Acetylzahl
Arachisöl	198,8	282,2	193,3	196,7	3,4
Cottonöl	199,8	280,8	195,7	212,3	16,6
Crotonöl	201,0	279,1	195,7	204,2	8,5
Hanföl	199,4	281,3	196,8	204,3	7,5
Leinöl	201,3	278,7	196,6	205,1	8,5
Mandelöl	201,6	278,3	196,5	202,3	5,8
Mohnöl	200,6	279,7	194,1	207,2	13,1
Nuſsöl	204,8	273,9	198,0	205,6	7,6
Olivenöl	197,1	284,6	197,3	202,0	4,7
Pfirsichkernöl	202,5	277,0	196,0	202,4	6,4
Rizinusöl	177,4	316,2	142,8	296,2	153,4
Rüböl	182,5	307,4	178,5	184,8	6,3
Sesamöl	200,4	279,9	192,0	203,5	11,5

(*Monatshefte für Chemie.* 8. I. 41.) A. E. H.

Neue Methode zur Titerstellung von Jodlösungen und maſsanalytischer Bestimmung von schwefligsaurem neben unterschwefligsaurem Salz, von Wilhelm Kalmann. Der vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift[1] beschriebenen Methode zur Titerstellung von Jodlösungen, welche auf der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod und Titrieren der entstandenen Jodwasserstoffsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator beruht, stehen folgende Nachteile gegenüber und zwar:

1. das Arbeiten mit Schwefelwasserstoffgas;
2. der Umstand, daſs durch den milchig ausgeschiedenen Schwefel die Erkennung des Endpunktes bei der Titrierung erschwert ist, und
3. daſs bei nicht genügender Verdünnung der sich ausscheidende Schwefel etwas Jod in sich einschlieſst und dadurch die Resultate zu niedrig ausfallen können.

Es ist dem Verf. gelungen, durch eine Modifikation in seinem Verfahren alle drei genannten Nachteile desselben zu eliminieren, ohne die Vorteile: „rasche und leichte Ausführung bei genügendem Genauigkeitsgrade" zu vermindern.

Dem neuen Verfahren liegt folgender Prozeſs zu Grunde:

$$Na_2SO_3 + 2J + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ.$$

Die Ausführung ist leicht verständlich.

Von der zu titrierenden Jodlösung wird ein gemessenes Volumen in ein Becherglas gebracht und nun von einer Natriumsulfitlösung, deren Gehalt ganz gleichgiltig ist, so lange aus einer Bürette zuflieſsen gelassen, bis eben eine Entfärbung eintritt.

Man versetzt sodann mit etwas Methylorange und titriert mit einer nicht über $^1/_{10}$ normalen Lauge bis zur Gelbfärbung.

Durch Multiplikation der verbrauchten ccm Lauge mit dem auf Jod bezogenen Titer derselben erfährt man die in der Lösung enthalten gewesene Jodmenge.

Diese Methode läſst sich auch zur maſsanalytischen Bestimmung von schwefligsaurem neben unterschwefligsaurem Salze benutzen.

Das Verhalten dieser Salze gegen Jod ist bekanntlich folgendes:

$$Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HJ$$
$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

In einem Falle wird Jodwasserstoffsäure frei, im andern nicht.

Die Bestimmungsmethode ist folgende:

In ein gemessenes Volumen einer titrierten Jodlösung wird aus einer Bürette von der zu untersuchenden Lösung (hat man einen festen Körper, so löst man denselben auf ein bestimmtes Volumen auf) so lange zuflieſsen gelassen, bis eben eine Entfärbung eintritt. Sodann wird mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit der nicht über $^1/_{10}$ normalen Lauge die Jodwasserstoffsäure bis zur deutlichen Gelbfärbung der Flüssigkeit titriert.

[1] *Rep. anal. Chem.* 1886. 267.

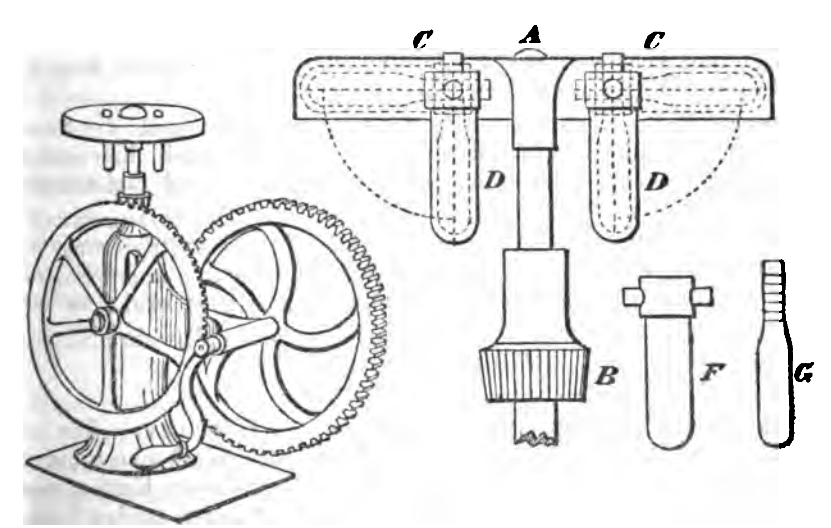
Die der Lauge äquivalente Jodmenge entspricht dem schwefligsauren Salze, und indem man sie von der Gesamtjodmenge abzieht, erhält man jene Jodmenge, welche dem unterschwefligsauren Salze entspricht.

Rechnet man nun vom genommenen Teil der zu untersuchenden Flüssigkeit auf das ganze Volumen um, so ergibt sich der Gehalt derselben an schwefligsaurem resp. unterschwefligsaurem Salze von selbst und kann eventuell auch in Gewichtsprozenten ausgedrückt werden.

Die Rechnung wird natürlich durch Anwendung von Normallösungen sehr vereinfacht, und empfiehlt Verf. hierzu eine $^1/_{20}$ normale Jodlösung und $^1/_{10}$ normale Lauge. (*Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch.* 1887. 568.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Der „Viktoria-Milchprüfer", von N. Gerber. Diese kleine, elegante englische Handmaschine ist konstruiert nach dem gewöhnlichen Zentrifugensystem und zeichnet sich durch sehr einfache, solide und schöne Arbeit vorteilhaft aus. Auch ist deren Inbetriebsetzung vermittelst zweier Kurbeln für eventuell 2 Personen, was aber durchaus nicht nötig ist, eine äufserst leichte. Die Maschine nimmt nur sehr wenig Raum ein und wird vermittelst 4 Holzschrauben auf einen Tisch oder ein Gestell befestigt. Die Hauptstücke der Maschine sind in nachstehender Zeichnung abgebildet und bestehen aus: *A* dem Sicherheits-



mantel zur Aufnahme der einzuhängenden Messinghülsen *F*, in welche die kalibrierten Probiergläschen *G* eingesetzt und nachher in die Löcher *C* des Sicherheitsmantels (schwarz schraffiert) an den Zapfen eingehängt werden. *B* ist das kleine Spindelzahnrad, welches mit den andern Zahnrädern der Maschine durch Übersetzungen in Verbindung steht und so die aufserordentliche Geschwindigkeit von einigen Um-

drehungen per Minute durch rasche Kurbelumdrehungen ermöglichen hilft. *D* ist die Position, in welcher die chargierten Messinghülsen hängen, bevor sie der Zentrifugalkraft nachgebend nach und nach der Bogenlinie folgend eine horizontale Lage annehmen und darin die Separation der Milch in ihre schwereren und leichteren Teile vollzogen werden kann.

Gebrauchsanweisung.

1. Die Probeentnahme geschieht, wie schon vorstehend beschrieben, aus der sehr gut umgerührten Milch bei möglichst nahe 15° C. Wärme.

2. Das exakte Füllen der kalibrierten 5 ccm Gläser geschieht am besten vermittelst einer Pipette, womit man jene genau bis zum 0-Punkt füllt.

3. Rahmbestimmung. Dieselbe erfolgt, indem man die Gläser in die Hülsen einsetzt, dann 10—15 Minuten, je nach dem Fettgehalt der Proben, möglichst rasch die Kurbeln dreht, wobei sich der Rahm scharf von der Magermilch abgegrenzt ausscheidet.

Die Ausrahmung wird wesentlich gefördert, wenn die Gläser mit den Milchproben während der Zentrifugierung in 40° C. warmes Wasser gesetzt resp. schon vorher in den Hülsen auf diese Temperatur erwärmt werden.

Auch wird, wenn man 5 ccm Milch mit mehreren Tropfen Alkali versetzt und in 50—60° C. warmem Wasser für einige Zeit hält und dann erst zentrifugiert, die Ausscheidung des Rahms ganz wesentlich begünstigt und hebt sich wie in der Alkalicremometrie auch hier von der grünlichen Magermilch sehr schön ab.

Versuche, die nach Dr. de Lavals Prinzip, also nach der Säurebehandlung vorgenommen wurden, bewährten sich auch hier ausgezeichnet und erleichterten die Ausschleuderung noch viel bedeutender.

Gute Milch gibt gewöhnlich 7—9 p. z. Zentrifugenrahm gegenüber 10—12 p. z. Alkalirahm. Die Milchzentrifugierung hat eben den Effekt, den ausgeschiedenen Rahm bedeutend zu komprimieren. — Die Ablesung erfolge bei 15—20° C., um möglichst exakt zu sein.

Vorstehender Apparat[1] für Handbetrieb ist jedenfalls sehr praktisch, solid und zweckmäſsig. (*Milch-Industr.* 1887. 63.)

Kaffeïnbestimmung, von B. H. Paul und Cownley. Die von Cownley und Paul beschriebene Methode der Kaffeïnbestimmung wurde bei der Prüfung einer Anzahl von verschiedenen Kaffeeproben diverser Provenienz angewendet. Die genannten Autoren fanden hierbei ihre Ansicht, daſs die Kaffeïnmenge in den Kaffeebohnen eine durchschnittlich konstante ist, bestätigt. Die zur Untersuchung bestimmten Kaffeebohnen wurden bei 212° F. getrocknet und gepulvert.

---

[1] Fabrikanten: Watson, Laidlow & Co. in Glasgow.

Kaffeesorten:	Feuchtigkeit in p. z.	Kaffeïngehalt in p. z.	
Coory	8,0	1,20	der bei 212° F. getrockneten rohen Kaffeebohnen.
Guatemala	8,6	1,29	
Travancore	10,6	1,29	
Liberian	8,0	1,30	
Liberian	8,0	1,39	
Rio	9,1	1,20	
Santos Brazil	9,0	1,29	
Manila	6,6	1,20	
Ceylon	6,2	1,24	
Perak	7,3	1,22	
Costa Rica	7,2	1,24	
Pala Jamaica	8,7	1,21	
Mysore	8,0	1,28	
Jamaica	9,0	1,28	

Die beiden Autoren messen die bisher veröffentlichten, oft sehr abweichenden Resultate über die gefundenen Kaffeïnmengen im Kaffee lediglich den mangelhaften analytischen Methoden bei. Sie erklären die von ihnen beschriebene Methode als die weitaus zuverlässigste, welche auch im Falle von Verfälschungen ein entscheidendes Resultat zu geben vermag. (*The Pharm. Journ. and Trans.* 1887. **17.** 648. *Chem.-Ztg.* Rep. 1887. 54.)

Kupfergehalt im Wein, von Quantin. Derselbe könnte dann befürchtet werden, wenn eine der verschiedenen Pilzerkrankungen der Reben durch Begiefsen der Stöcke und Trauben mit Kupfersulfatlösung zu bekämpfen versucht wurde. Nun haben aber genaue Untersuchungen des Verf. die Gewifsheit ergeben, dafs selbst etwa vorhanden gewesenes Kupfersulfat bei der Gärung des Mostes durch einen reduzierenden Einflufs der Hefezellen in Kupfersulfür verwandelt und schliefslich mit der Hefe niedergeschlagen wird, so dafs der klar abgezogene Wein vollständig kupferfrei erscheint. Wird dagegen die Hefe aufgerüttelt und gleichzeitig der Luft Zutritt gestattet, so findet wieder Oxydation des Kupfersulfürs statt und der Wein ist dann allerdings kupferhaltig. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim.* 1887. T. 15. p. 39. *Arch. d. Pharm.* 1887. **225.** 226.)

6. Physiologie.

Wirkung der Alkaloide im Tier- und Pflanzenreiche, von A. Marcacci. Bei allen diesbezüglichen Versuchen wurden stets die gleichen Bedingungen eingehalten. Die Milchgärung wird begünstigt durch Zusatz von Wasser, schwefelsaurem Kalium und Natrium, Chlornatrium, schwefelsaurem Atropin und Morphin, verzögert durch schwefelsaures Veratrin, salzsaures Chinin, schwefelsaures Cinchonamin und vor allen andern durch schwefelsaures Strychnin. Die Lösungen fast aller genannten Salze, aufser denen des Cinchonamins und Chinins, befördern im Vergleiche mit Wasser die alkoholische Gärung. Um die Wirkung der Alkaloide auf Samen zu studieren, wurden entweder die letzteren

in den Salzlösungen aufquellen gelassen und dann ausgesäet, oder man liefs die Samen in Glaspulver keimen und wachsen, welches mit gleichen Mengen der betreffenden Lösungen befeuchtet wurde. Das Keimen und Wachsen der Erbsen wurde durch Salze des Morphins kaum beeinflufst, eher befördert, durch solche des Strychnins, Veratrins und vor allem des Chinins und Cinchonamins beeinträchtigt. Auf Mais, Bohnen und Lupinen wirken Alkaloidsalze sehr schädlich ein, am stärksten Chinin und Cinchonamin, stark Morphin, am wenigsten Atropin. Höchst evident ist der nachteilige Einflufs der Alkaloidsalze auf die Wurzeln, namentlich bei Chinin und Cinchonamin. Auf schon erwachsene Pflanzen haben Morphinsalze keinen, Salze des Strychnins und vor allem des Chinins und Cinchonamins sehr nachteiligen Einflufs. Strychnin verhindert die Entwickelung des Froscheies, Morphin und Atropin begünstigen sie im Vergleiche zu destilliertem Wasser. Zehn Wochen alte Kaulquabben starben rasch in Veratrin-, Strychnin- und Chinin-, langsamer in Atropinsalzlösungen und destilliertem Wasser, zuletzt in Morphinsalzlösung. Frösche gingen zuerst in Strychnin- und Veratrinlösungen zu Grunde, sodann der Reihe nach in destilliertem Wasser, Chinin- und Atropinlösungen. Ein in einer Morphinsalzlösung befindlicher Frosch lebte mehrere Monate fort. Verf. zieht aus den seither aufgestellten Versuchen die folgenden Schlüsse. Samen, Wurzeln und Pflanzen empfinden mehr oder weniger den Einflufs gewisser Alkaloide. Von diesem Gesichtspunkte aus läfst sich kein scharfer Unterschied machen zwischen pflanzlichem und tierischem Protoplasma, noch weniger eine Klassifikation der Gifte als tierische und pflanzliche. Die auf das Tierreich am heftigsten reagierenden Alkaloide üben auf das Pflanzenreich nicht die gleiche Wirkung aus, und umgekehrt. So sind Chinin und Cinchonamin heftige Pflanzen-, nicht in gleichem Grade Tiergifte. Morphin, von heftiger Wirkung auf den Menschen, läfst erwachsene Pflanzen unbeeinträchtigt. Ein und dasselbe Alkaloid hat nicht gleiche Reaktion auf verschiedene Repräsentanten des Pflanzenreichs. (*Annali di Chimica e di Farmacolog.* 1887. 3.—7. Jan. Perugia, di Fisiologia. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 248.)

Kleine Mitteilungen.

Einfache Probe für die Qualität von Leder. Ein kleiner Abschnitt des Leders wird in Essig gelegt; wenn das Leder vollkommen gegerbt ist, verändert sich nur die Farbe desselben in eine etwas dunklere, ist jedoch das Leder nicht vollkommen mit Tannin imprägniert, so schwellen die Fasern in kurzer Zeit stark an, und nach und nach verwandelt sich das ganze Lederstück in eine gelatinöse Masse. (*Hann. Gewerbebl.* 1887. 76.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 15. VII. Jahrgang. 16. April 1887.

Mitteilungen aus dem städtischen Laboratorium in Stuttgart.

1. Mit Fuchsin gefärbte und geschälte Erbsen.

Für Fachgenossen dürfte es von Interesse sein, zu erfahren, daſs im hiesigen städtischen Laboratorium geschälte Erbsen zur Untersuchung gelangten, welche mit Fuchsin gefärbt waren. Die Erbsen wurden von der Erfurter Gegend aus in gröſseren Quantitäten nach Stuttgart geliefert. Die Farbe der Erbsen war schön orangegelb und auf den ersten Blick nicht verdachterregend. Bei genauerem Durchmustern jedoch lieſsen sich einzelne Samen erkennen, welche durch einen rötlichen Farbenton von den andern unterschieden waren; ganz besonders aber waren hin und wieder Samen zu bemerken, denen noch Reste der Samenhaut anhafteten, welche deutlich Fuchsinrot gefärbt war.

Aber auch wenn keine dieser stärker gefärbten Samen vorzufinden sind, läſst sich die Färbung sofort beim Abwaschen der Samen mit Wasser erkennen, denn man erhält eine trübe, deutlich rötliche Flüssigkeit, aus welcher nach einiger Zeit ein gröſstenteils aus Leguminosenmehl bestehender, durch Fuchsin rötlich gefärbter Bodensatz sich abscheidet. In diesem Sediment kann dann das Fuchsin auf die bekannte Art und Weise nachgewiesen werden.

2. Auch ein Geheimmittel.

Seit einiger Zeit wird in Stuttgart und Umgebung ein weiſses Pulver verkauft, welches laut beigegebener Anpreisung die höchst wunderbare Wirkung hat, gutes Petroleum zu verbessern und schlechtes in gutes zu verwandeln, in allen Fällen aber die explosiven Eigenschaften desselben aufzuheben, ja sogar die Entflammbarkeit um ein drittel zu vermindern. Um diese Umwandlung hervorzubringen, genüge es dem Liter Petroleum 0,5 g des Pulvers zuzusetzen, wodurch man dann noch den weiteren Vorteil erreiche, daſs die Cylinder weniger leicht zerspringen!

Das Pulver ist in einer etwa 35 g fassenden Schachtel enthalten, welche mit der Aufschrift: „Dor. S. S. LOUDENS Chemical“ versehen ist. Die im städtischen Laboratorium vorgenommene Analyse des

Pulvers, welches zum Preise von 1 M. 50 Pf. pro Schachtel verkauft wird, ergab, daſs das Pulver „käufliches doppeltkohlensaures Natron“ ist.

Es bedarf wohl keines Wortes, daſs das Pulver für den angegebenen Zweck vollständig nutzlos ist.

Stuttgart, März 1887. A. Klinger und A. Bujard.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Quantitative Reaktionen zur Ausmittelung einiger Harze, von M. von Schmidt und F. Erban. Für eine Reihe von Harzen haben die Verfasser, ähnlich wie bei der Untersuchung der Fette, die Konstanten: die Säurezahl, Verseifungs- und Jodzahl ermittelt, sowohl für die nativen Harze als auch für die, aus den bei der Lackerzeugung in Anwendung kommenden beiden Lösungsmitteln Alkohol und Terpentinöl abgeschiedenen Harze bestimmt und die Resultate in Tabellenform zusammengestellt. Die Methoden sind eingehend beschrieben, und zeigen die Verfasser wie Harzlösungen untersucht werden müssen, sowohl qualitativ durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel als quantitativ durch Ermittelung der obigen Konstanten.

Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zur quantitativen Analyse von Harzmengen wird an mehreren Beispielen von synthetisch durch Zusammenschmelzen verschiedener Harze dargestellten Gemischen unter Anführung von Beleganalysen erbracht. (*Monatsh. für Chem.* **8.** 655.)

A. E. H.

Über die Veränderlichkeit der zur Jodadditionsmethode benutzten Jodlösung, von O. Schweissinger und R. Marzahn. Die Resultate der Arbeit lassen sich in folgenden Schluſssätzen zusammenfassen:

1. Die Hüblsche Jodlösung ist von zu groſser Veränderlichkeit, um als Titerflüssigkeit benutzt werden zu können.

2. Die erhaltene Jodzahl gibt nicht allein die Menge des an das Öl gebundenen Jodes an, sondern sie ist die Summe aus diesem und dem bei den verschiedenen Prozessen gebundenem Jod.

3. Die erhaltenen Jodzahlen fallen bei konzentrierten Lösungen höher, bei verdünnteren niedriger aus, und auch die Zeit der Einwirkung ist von wesentlichem Einfluſs auf die Jodzahl.

4. Es ist nicht möglich, aus der Jodzahl eines Öles, welche mit der Hüblschen Lösung bestimmt ist, einen Schluſs zu machen auf die Menge der Beimischung eines Öles zu einem andren.

Es haben also Jodzahlen von Ölen nur dann einigen Wert, wenn entweder der Titer, unter dem dieselben erhalten wurden, angegeben, oder wenn ein für allemal bei ein und demselben Titer nach ganz bestimmten Regeln gearbeitet wird. Hübl scheint mit einer Jodlösung gearbeitet zu haben, von welcher 10 ccm = 15 ccm Natriumhyposulfitlösung waren.

Es wäre bedauerlich, wenn eine auf wissenschaftlichen Grundlagen basierte Prüfungsmethode für die Öle durch die Veränderlichkeit der Titerflüssigkeit zu Fall gebracht werden sollte, und es wäre daher zu wünschen, daſs an die Stelle der HÜBLschen Jodquecksilberchloridlösung eine Flüssigkeit gesetzt würde, welche neben gleicher Reaktionsfähigkeit eine genügende Beständigkeit zeigte. (*Pharm. Centralh.* 1887. 148.)

Über die Bestimmung des Glycerins in Fetten, von OTTO HEHNER. Bei der von LEGLER angegebenen Methode das Glycerin zu bestimmen[1] wird das Glycerin durch Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Kohlensäure und Wasser zerlegt und die gebildete Kohlensäure gewogen.

CROSS und BEVAN[2] messen das Volumen des gebildeten Gases. In beiden Fällen ist es erforderlich, das betreffende Glycerin in verhältnismäſsig konzentrierter Beschaffenheit zu haben.

HEHNER will jedoch diese Methode auch auf verdünnte Glycerinlösungen, wie sie bei seiner Bestimmung der festen Fettsäuren in den Waschwässern vorliegen, anwenden und schlägt zu diesem Zweck sein kürzlich bei der Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol beschriebenes Verfahren[3] vor, welches darin besteht, die Menge des reduzierten Bichromats zu titrieren.

1 Teil Glycerin erfordert zur vollständigen Oxydation 7,486 Teile Kaliumbichromat, und sind bei dem ganzen Verfahren keine andern Lösungen erforderlich, als am angeführten Orte bereits besprochen.

Aus den angestellten Versuchen nach dieser Methode hat sich ergeben, daſs bei sehr verdünnten Lösungen die Methode allerdings im Stich läſst, wenn man nicht genügende Mengen Schwefelsäure anwendet.

In Lösungen, welche etwa 10 p. z. konzentrierte Schwefelsäure enthalten, gelingt die vollständige Oxydation nach 2stündiger Einwirkung selbst in ganz verdünnten Lösungen (0,6 Glycerin in 1000 Teilen Flüssigkeit). Dabei muſs hervorgehoben werden, daſs beim Eindampfen solcher verdünnten Lösungen weder im Wasserbade noch auf freier Flamme Glycerin verflüchtigt wird.

HEHNER verfährt kurz in folgender Weise zur Bestimmung des Glycerins in Fetten:

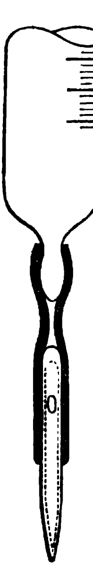
Etwa 3 g des betreffenden Fettes werden mit alkoholischer Kalilauge verseift und ohne sämtlichen Alkohol abgetrieben zu haben zu 200 ccm verdünnt, darauf wird die Seife mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, die unlöslichen Fettsäuren abfiltriert und wie gewöhnlich bestimmt. Filtrat und Waschwasser (ca. 500 ccm) werden darauf in einem leicht bedeckten Becherglase bis zur Hälfte eingedampft, 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure (nach geeigneter Verdünnung) und 50 ccm Normalbichromat hinzugefügt. Hierauf erhitzt man 2 Stunden lang, titriert den Überschuſs mit Eisensalzlösung zurück und bestimmt schlieſslich den Eisenüberschuſs durch $^1/_{10}$-Normalchromat.

[1] *Repert. analyt. Chem.* 1886. 631.
[2] Ebenda. 1887. 37.
[3] Ebenda. 1887. 173.

Hierbei wurden erhalten aus:

Olivenöl	10,26	p. z. Glycerin.
Lebertran	9,87	p. z.
Leinöl	10,24	und 10,20 p. z.
Margarin	10,01	p. z.
Butter	10,40	und 11,96 p. z.

(*Analyst.* 1887. 44.)



Ausflufsspitze für Büretten, von W. LEYBOLD. Manche Chemiker benutzen zum Verschlufs der Büretten mit Vorliebe ein Glasstäbchen oder Glaskügelchen statt des Quetschhahnes. Nun läfst sich das Glasstäbchen sehr leicht mit der Ausflufsspitze vereinigen, wie die nebenstehende Figur zeigt. Das Glasröhrchen wird erst über der Flamme an einem Ende zugeschmolzen, an das andre Ende ein Stück Kautschuckschlauch angesetzt. Etwa 1 cm unter dem geschlossenen Ende wird das Röhrchen durch eine Stichflamme einseitig erweicht und durch den Schlauch ein Loch ausgeblasen. Das ausgetretene Glas wird sorgsam abgefeilt, bis über die Wandfläche nichts mehr hervorsteht. Dann wird erst die Ausflufsspitze ausgezogen.

Um nun zu wissen, auf welcher Seite der Bürette das Loch sich befindet: wird das Röhrchen stets gleich eingeschoben. Ist der Arbeitende gewohnt, mit der rechten Hand zu titrieren, so kommt das Loch auf die linke Seite und umgekehrt. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 230.)

Beiträge zur Kenntnis der quantitativen Bestimmung des Zinks, von M. BRAGARD. 1. Gewichtsanalytische Methoden. Die Bestimmung des Zinks geschieht meist entweder als Oxyd oder als Sulfid. Während erstere im Laufe der Zeit nur wenige Abänderungen erfahren hat, hat die Bestimmung als Sulfid mannigfache Variationen sowohl in betreff der Art der Fällung als auch hinsichtlich der Behandlung des erhaltenen Sulfides erlitten. Von allen zur Fällung des Zinkes als Sulfid vorgeschlagenen Methoden gibt die, nach welcher man Schwefelkalium oder Schwefelammonium anwendet, die schärfsten Resultate, indem bei Beobachtung der von FRESENIUS vorgeschriebenen Vorsichtsmafsregeln das Zink noch aus einer Lösung gefällt wird, die nur $^1/_{800000}$ davon enthält. Der entstehende Niederschlag setzt sich aber nur langsam ab und ist einer der am schwierigsten filtrierbaren, welcher Übelstand bei dem nach FINKENERS Methode erzeugten Niederschlage vermieden wird. Dieselbe besteht darin, die saure Zinklösung mit Ammoniak oder Soda bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlages zu neutralisieren, denselben vorsichtig in Normalschwefelsäure zu lösen, bei einem Volumen von 400 ccm höchstens 2 ccm Normalschwefelsäure hinzuzusetzen, einige Zeit Schwefelwasserstoff einzuleiten, nochmals mit Wasser zu verdünnen und vollständig zu fällen. Das

Schwefelzink, welches nicht direkt, sondern meist erst nach einiger Zeit fällt, ist schneeweifs und pulverig, setzt sich gut ab und läfst sich schnell filtrieren und auswaschen. Aus zu saurer Lösung fällt das Zink unvollständig, es kann jedoch der Einflufs der freien Säure durch genügende Verdünnung aufgehoben werden. Die Ausscheidung des Zinkes aus mineralsauren Lösungen ist abhängig von der Natur der Säure, ihrer absoluten Menge im Verhältnis zum Zinkgehalt und dem Volumen der Flüssigkeit. Aus salz- und salpetersaurer Lösung gelingt die völlige Ausscheidung des Zinkes nur bei starker Verdünnung; am besten eignet sich eine schwefelsaure Lösung. Ist letztere zu sauer, so zeigt sich dies daran, dafs ein Teil des Sulfides sich an den Wandungen des Glases in Form von dünnen regenbogenfarbigen Häuten absetzt, die sich oft nur schwierig durch Abreiben entfernen lassen. Bei langsamer Einleitung des Schwefelwasserstoffs in eine zu saure Lösung erhielt der Verf. neben pulverigem Schwefelzink einen Teil des Niederschlages in Form kleiner Blättchen von 2—3 qmm Gröfse. Der aus Sulfatlösung mittels H_2S erhaltene Niederschlag unterscheidet sich von dem mit Schwefelalkalien abgeschiedenen durch eine geringere Löslichkeit in Säuren und langsamere Zersetzung durch Jod. Die Wirkung der Säure bei der Fällung scheint darin zu bestehen, dafs sie die Geschwindigkeit der Ausscheidung verlangsamt; es enthält aber auch das aus schwefelsaurer Lösung erfolgte Schwefelzink etwas mehr Schwefel, und ist dieser Überschufs vielleicht als H_2S mit ZnS zu Hydrosulfid verbunden. Das Verhältnis des überschüssigen Schwefels zum Schwefelzink scheint nicht konstant zu sein.

Zur Bestimmung des Zinks in dem Schwefelzinkniederschlag wird derselbe entweder nach dem Trocknen durch Glühen an der Luft und bei gröfseren Mengen durch nochmaliges Glühen der gerösteten Masse erst mit HNO_3, dann mit kohlensaurem Ammoniak zur Entfernung gebildeter Schwefelsäure direkt in Oxyd übergeführt, was aber schwierig und nur unter Beobachtung vieler Vorsicht möglich ist, oder deshalb besser indirekt, indem man das ZnS in Salzsäure löst, mit kohlensaurem Natron fällt und das Karbonat glüht, oder das ZnS in HNO_3 löst und das Nitrat glüht. Weit einfacher ist aber die direkte Wägung von Schwefelzink nach Roses Verfahren, wenn man das Filter für sich verbrennt und den Rückstand mit der Hauptmasse des Niederschlages im Reduktionstiegel mit etwas Schwefel im Wasserstoffstrom bei Rotglut bis zum konstanten Gewicht erhitzt. Wird reine Schwefelblüte angewandt, die Temperatur nicht über Rotglut gesteigert und das Verfahren eingeschlagen, zu der im Tiegel befindlichen Filterasche den Schwefel zu bringen, sie durch gelindes Erwärmen zusammenzuschmelzen und nach Hinzufügung der Hauptmenge des ZnS im Wasserstoffstrome zu glühen, so fallen die Bedenken weg, welche Marquardt (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1886. Hft. 1) und Bein (*Rep. anal. Chem.* 1886. 6. 275) gegen diese Bestimmungsmethode geäufsert haben. Da das Zink aus Salzen mit organischer Säure (Essig-, Ameisen-, Zitronen-, Blausäure, Rhodanwasserstoffsäure) vollständig durch H_2S gefällt wird, so sind darauf eine Anzahl Methoden basiert, welche aber den Nachteil haben, dafs bei Bestimmung des Eisens im Filtrate dasselbe oft nicht durch

Ammoniak gefällt werden kann, da organische Säuren dies verhindern. Es muſs dann die Fällung des Eisens mit Schwefelammonium, Auflösen des FeS in ClH und Fällung mit Ammoniak, oder Zerstören der organischen Substanz durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes, Behandeln desselben mit Königswasser oder Salzsäure und Kaliumchlorat u. s. w. geschehen, was weit umständlicher ist, als eine Fällung in schwach mineralsaurer Lösung vorzunehmen.

Die Bestimmung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus ameisensaurer Lösung nach Dellfs und Hampe und die Trennung desselben von Nickel und Eisen ergibt hinreichend genaue Resultate, wenn gewisse Vorsichtsmaſsregeln zur Vermeidung der Mitfällung der letzteren Metalle angewandt werden, als: hinreichend saure Lösung (5 ccm Ameisensäure von 1,1136 spez. Gew. auf 3 cg Ni), aber auch nicht zu hoher Gehalt an freier Säure, wenn das Zink vollständig fallen soll und, wenn solche bei viel Ni erforderlich, starke Verdünnung mit Wasser (500—600 ccm), endlich gröſserer Säurezusatz, wenn die Fällung in der Wärme geschehen soll, als in der Kälte. Dieses Verfahren ist in anbetracht der leichteren Filtrierbarkeit des Schwefelzinks der Fällung in essigsaurer Lösung (Rose, Hampe, Marcathur) gleichzustellen, aber der in zitronensaurer Lösung vorzuziehen, indem das dabei erfolgende Schwefelzink, bei sonst genauen Resultaten, schwieriger zu filtrieren ist.

Die von Tamm empfohlene Bestimmung des Zinks als Pyrophosphat gibt hinreichend genaue Resultate, aber eine Trennung des Zinks von Eisen, Nickel und Kobalt ist dadurch nicht zu erzielen. Meyer und Lösekann haben diese Methode behufs Trennung von Mangan und Magnesium modifiziert, welche aber inbetreff des Mangans nicht gelingt.

2. Titriermethoden.

a. Schwefelnatriumprobe. Zur Erkennung der Endreaktion verwendet Schaffner bei seiner Methode Eisenoxydhydrat, Barreswill mit Eisenchlorid getränkte Stückchen unglasierten Porzellans, und Streng solchen Papieres mit Platindraht beschwert, Groll und Künzel Tupfproben mit Nickelchlorid, F. von Mohr alkalische Bleilösung, Carl Mohr Nitroprussidnatriumpapier, Fresenius Bleikarbonatpapier, Deus Kobaltpapier, Schott bleihaltiges Visitenkarten-, sog. Polkapapier, Schröder Thalliumpapier, Balling Phenolphtalein.

Das Verfahren zum Lösen der Substanz besteht darin, dieselbe mit Königswasser zu erhitzen, Eindampfen zur Trockne, Fällen mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, Filtrieren, Fällen des Eisens durch Ammoniak, eventuell des Mangans durch Bromwasser oder Natriumphosphat und Titrieren der abfiltrierten Zinklösung nach Schaffner mit Schwefelnatrium. Bei der Fällung mit Ammoniak bleibt immer Zink beim Eisenoxydhydrat, welches deshalb, auch wenn die Fällung mit Acetat geschehen, nochmals aufgelöst und gefällt werden muſs. Während Tobler der Ansicht zu sein scheint, daſs das Zinkoxyd nur durch unvollständiges Auswaschen im Eisenniederschlage bleibt, haben Hampe und Fraatz nachgewiesen, daſs sich eine chemische

Verbindung beidei Oxydhydrate bildet. Auch wenn man nach MARQUARDT die Zinklösung in überschüssiges Ammoniak gießt, ist der Niederschlag nicht zinkfrei. Die Entfernung des Mangans nach STADLER durch Natriumphosphat gelingt nur bei geringen Mengen davon (1Mn : 20Zn).

Die Ausscheidung des Zinkes beim Titrieren mit Schwefelnatrium ist bei der kurzen Einwirkung des Reagens keine vollständige. Man muſs, um mittels Eisenoxydhydrates als Indikator einigermaſsen übereinstimmende Resultate zu erhalten, stets bei demselben Volumen und derselben Konzentration arbeiten, oder nach LAUR die Volumina nach Beendigung der Bestimmung zurückmessen und die Menge Schwefelnatrium, die zur Bräunung des Eisenoxydhydrates nötig ist, abziehen. Diese Menge ist abhängig von dem Volumen, vorausgesetzt gleiche Konzentration der Flüssigkeit. Die Menge des in bestimmten Grenzen angewandten Eisenoxydhydrates hat keinen Einfluſs auf den Verbrauch von Schwefelnatrium; es muſs jedoch die Dauer der Einwirkung bei allen Bestimmungen annähernd die gleiche sein, um dieselbe Färbung als Endreaktion zu erhalten. Das Eisenoxydhydrat bietet vor andern Indikatoren den Vorzug, daſs dasselbe in die Lösung gebracht werden kann, da es weder vor, noch mit dem Zink sulfuriert wird, sondern später, während sich Ni, Ag, Pb, Co, Tl gleichzeitig oder vor dem Zink schwefeln und deshalb nur zu Tupfproben angewandt werden können. Nitroprussidnatrium reagiert am langsamsten, erst bei groſsem Überschusse von Schwefelnatrium. Der Schärfe der Reaktion nach ist die Reihenfolge nachstehende: $TlNO_3$, Pb, $CoCl_2$, $NiSO_4$, $FeSO_4$, Fe_2Cl_6; Thallium- und Bleipapier übertreffen die andern weit an Schärfe. Bei Tupfproben legt man letztere Papiere auf eine Porzellanplatte, bedeckt sie mit einem Streifen Filtrierpapier und bringt erst auf dieses einen Tropfen der Flüssigkeit. Bei zu geringem Ammoniakgehalt hat ZnS auf Thalliumpapier keinen Einfluſs, und man kann die Lösung direkt auf dieses bringen. Auch bei Anwendung der Papiere als Indikatoren ist es ratsam, eine Korrektion anzubringen, nämlich die zur Bräunung des Papiers bei dem betreffenden Volumen nötige Menge Schwefelnatrium abzuziehen und möglichst immer dieselbe Konzentration zu nehmen, wie bei der Titerstellung. Hinsichtlich der Bräunung oder Schwärzung der Papiere sind Zweifel über die Endreaktion mehr ausgeschlossen als bei Eisenoxydhydratflocken. BALLING fällt das Zink statt aus ammoniakalischer aus neutraler Lösung mit Schwefelnatrium und erkennt den Überschuſs an letzterem mittels Phenolphtaleinlösung. Nach dem Verf. ist aber das Phtalein wegen wahrscheinlicher Reduktion durch Schwefelwasserstoff zu farblosem Phtalein ein weniger sicherer Indikator, als rotfärbendes Korallin, wobei aber Ammoniaksalze den Eintritt der Reaktion bedeutend verzögern können.

b. Ferrocyankaliumprobe. Nach Entfernung der durch H_2S fällbaren Metalle, sowie von Ni, Fe und auch Mn (Entfernung von Mn erforderlich nach MAHON, nicht nach FAHLBERG) wird die Titration mit dem Reagens in salzsaurer Lösung vorgenommen. Der Niederschlag setzt sich nur schwierig ab, wenn nicht überschüssige Zinklösung vor-

handen. Der entstehende Niederschlag ist nach dem Verf. $Zn_3K_2Fe_2(CN)_{12} = 3Zn(CN)_2 + 2KCN + 2Fe(CN)_2$. Befindet sich die Zinklösung im Überschuſs, war also die Fällung mit dem Reagens nicht vollständig, so enthält der Niederschlag $Zn_5K_2Fe_3(CN)_{18} = 5Zn(CN)_2 + 2KCN + 3Fe(CN)_2$. Ist Zink nur in geringem Überschusse vorhanden, so entstehen Fällungen, deren Zusammensetzung keiner der beiden angegebenen entspricht. Als Indikator beim Fällen wurde Urannitrat benutzt, wobei man so lange das Reagens zur Zinklösung flieſsen läſst, bis ein mittels Glasstabes herausgenommener Tropfen die Uranlösung braun färbt. Dabei ist der Zinkniederschlag von der Reaktion auszuschlieſsen, indem man einen Tropfen Uranlösung auf Filtrierpapier bringt, ebenso den Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, und letzteres Papier so auf das erste legt, daſs der eventuell mitgenommene Zinkniederschlag nach oben zu liegen kommt. Erst die Braunfärbung des Uranpapiers (nicht die der Unterseite des Zinkpapiers) darf als Endreaktion betrachtet werden. Eine erhebliche Abhängigkeit vom Volumen ist nicht zu beobachten, dagegen muſs der Salzsäurezusatz überall annähernd derselbe sein. Ein Ammoniakzusatz bewirkt keine Veränderung. Man erreicht eine Genauigkeit bis auf $^1/_2$ p. z. (Inaugural-Dissert. Berg-Ak. Berlin. 1887. *Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 1887. 100.)

Über die Definition der Normallösungen der titrimetrischen Methoden, von C. Marx. Der Verf. tritt ebenso wie Classen in seinem neuen Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode[1] für die von Mohr gewählte und allgemein angenommene Definition des Begriffs „Normallösung“ ein.

Da jede titrierte Lösung eine bestimmte absolute Gewichtsmenge an wirksamer Substanz enthalten muſs, so hält er es für angezeigt, nicht von Atom- und von Modekulargewicht bei der Definition der Normallösungen zu sprechen, sondern legt dem System die Beziehung des Reagenses zu 1 g Wasserstoff zu.

Sowie man diese Definition überall festhält, wird eine Verwechselung schwerlich mehr vorkommen und der unglückselige Vorschlag von Winkler damit wohl endgültig aus der Welt geschafft sein. (*Zeitschr. f. anal. Chemie.* 1887. 217.)

4. Bakteriologisches.

Eine chemische Reaktion für Cholerabakterien, von Odo Bujwid. Wenn man zu einer Kultur der Kommabacillen in Bouillon 5—10 p. z. gewöhnliche Salzsäure zugibt, so bildet sich nach einigen Minuten, oft schon nach einigen Sekunden, eine schwache, rosaviolette Färbung, deren Intensität während $^1/_2$ Stunde rasch zunimmt. Diese Färbung, bald schwächer, bald stärker, bleibt einige Tage unverändert, nimmt aber in hellem Lichte eine bräunliche Nüance an. Sie erinnert am meisten an die Peptonreaktion mit Kupfer und Kali.

Die Reaktion entsteht schon in Kulturen, welche 10—12 Stunden

[1] *Rep. anal. Chem.* 1887. 31.

alt und bei 37° kultiviert worden sind, und tritt deutlicher hervor, wenn die Flüssigkeit noch warm ist. Beim Erhitzen nimmt die Färbung rasch an Intensität zu, ein stärkeres Erhitzen aber verändert die Nüance. Dieselbe Reaktion tritt auch in schon verflüssigten Gelatinekulturen ein, erfordert dann aber 24 Stunden.

Wenn die Kultur nicht rein ist, namentlich wenn sie viele andre Bakterien enthält, so tritt die Reaktion nicht ein.

Die morphologisch den Cholerabakterien ähnlichen Bakterien, z. B. die von Miller, Denecke, Prior-Finkler gefundenen, ferner auch die von Emmerich beschriebenen, der Bacillus anthracis, Bacillus subtilis, die Bakterien der Mäuseseptikämie, einige Mikrokokken aus der Luft, Bakterien aus Faeces bei einem choleraähnlichen Anfalle geben keine solche Reaktion. Die Prior-Finklerschen Bakterien geben nach etwas längerer Zeit eine ähnliche Färbung, diese hat aber eine bräunliche Nüance und ist viel weniger intensiv. Die aus Faeces stammenden Bakterien bilden eine gelbbraune Färbung bei starkem Erhitzen oder nach längerem Stehen.

Diese Reaktion hat auch einen diagnostischen Wert, wenn wir frische, verdächtige Faeces haben und schneller die Diagnose stellen wollen, als es beim Plattenverfahren möglich ist. Es läſst sich diese Methode auch mit dem Plattenverfahren kombinieren, wenn man nicht genug Zeit hat, das charakteristische Wachstum der Kolonien abzuwarten.

Wenn also die Kolonien schon zu kleinen, weiſsen Pünktchen gewachsen sind, was bei Zimmertemperatur nach 24 Stunden gelingt, so bringt man ein solches Pünktchen in Bouillon und kultiviert während 12 Stunden. Wenn es Cholerabakterien sind, dann entsteht die oben erwähnte Reaktion.

Dieselbe Reaktion entsteht auch mit andern Mineralsäuren, wie Salpetersäure und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Salpetersäure aber wird der Farbstoff leicht oxydiert und die Färbung verschwindet. Organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, wirken nicht oder kaum ähnlich (z. B. Oxalsäure). (*Zeitschr. f. Hygiene.* 1887. **2.** 1. 52.)

6. Physiologie.

Die angebliche Giftigkeit des Liebigschen Fleischextrakts ist früher schon des öfteren besprochen worden. Kemmerich hatte den Satz aufgestellt, daſs das Fleischextrakt durch seinen reichen Gehalt an Kalisalzen giftig sei. In Frankreich und auch in England ist der Glaube an die Giftigkeit heute noch verbreitet und wird selbst in wissenschaftlichen Werken gelehrt. Dem gegenüber hatte Bunge gezeigt, daſs beim Kaninchen, dem Kemmerichschen Versuchstier, schon durch die Schlundsonde und durch bloſse Wassereinspritzung in den Magen Pulsbeschleunigung, durch das sonst unschuldige Natriumphosphat selbst der Tod herbeigeführt werden könne.

K. B. Lehmann, der zusammen mit Bleuler die Frage wieder aufnahm, verzehrte bis zu 50 g Fleischextrakt ohne Schaden, beob-

achtete aber eine Steigerung der Pulsfrequenz um 4—6 Schläge. Die Wirkung tritt übrigens schon bei geringerer Dosis, z. B. 5 g Extrakt in 250 g Wasser auf, wofern nur das Getränk heiſs genommen wird. Dabei kommt nicht die Wirkung der Brühe als solcher in Frage, indem jede verdünnte heiſse Salzlösung oder eine Tasse heiſser Milch dasselbe leisten soll. Da die erwähnte pulsbeschleunigende Wirkung früh auftrat, zu einer Zeit, da die verdächtigen Kalisalze noch nicht resorbiert sein konnten, so wurde sie von beiden Untersuchern als eine vom Magen und Darm aus eingeleitete Reflexerscheinung aufgefaſst. Auch Kalisalze, 4—7 g des schlecht schmeckenden Chlorkaliums, bewirkten reflektorisch geringe Pulsbeschleunigung. Daſs Magen und Darm es sind, welche hier reagieren, läſst sich bei genauerer Selbstbeobachtung leicht ermitteln. — Länger dauernde Fütterung mit Fleischextrakt, selbst bis über 1 p. z. des Körpergewichts, war bei weiſsen Ratten und Katzen keineswegs schädlich und wurde auch von schlecht genährten Tieren gut ertragen; bei zwei zarten, durch schlechte Ernährung auf das äuſserste erschöpften und abgemagerten Kindern wurde in anderweitiger Beobachtung günstige Wirkung des Extraktes gesehen.

Zur Ergänzung der Beobachtungen über Pulsbeschleunigung stellten Bleuler und Lehmann fest, daſs heiſses Wasser oder Milch (250—300 ccm) die Pulsfrequenz um etwa 5 Schläge erhöhten, was 30—50 Min. anhalten konnte; gröſsere Mengen kaltes Wasser (bis 1200 ccm) verlangsamten im Gegenteil um 2 bis selbst 10 Schläge. Wird mit Durst getrunken, so soll die Wirkung eine geringere sein. Erwärmung resp. Abkühlung des Herzens vom Magen aus, dann Erschlaffung und Zusammenziehung der peripheren Gefäſse mit entsprechender Änderung des Blutdrucks soll die Ursache der geschilderten Wirkung sein. Übrigens erhöht schon jedes Gefühl von Brennen oder Druck im Magen und Darm, zumal im Mastdarm, fernerhin Übelkeit, auch leichten Grades, den Puls. Kalisalze haben demnach keine spezifische Herzwirkung, sondern beeinflussen den Puls reflektorisch nach Maſsgabe der Magen- und Darmgefühle. — Leichte geistige Beschäftigung setzte, wenigstens bei der einen Versuchsperson, den Puls um einige Schläge herab. — Nach einer kalten Mahlzeit wurde, falls nicht Magen- und Darmgefühle angeregt wurden, der Puls nicht merklich erhöht gefunden. (*Arch. f. Hygiene.* III. Bd. 1885. p. 249 u. 315. *Naturf.* 1887. 94.)

Untersuchungen über die Frage nach dem Freiwerden von gasförmigem Stickstoff bei Fäulnisprozessen, von Ehrenberg. Die Eruierung der Thatsache, ob bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen Stickstoff in elementarer (gasförmiger) Gestalt ausgeschieden werde, ist von groſser Bedeutung für den Naturhaushalt, da der Stickstoff — ein Hauptnährstoff für Pflanzen und Tierkörper — nur in Gestalt seiner Verbindungen, nicht aber im freien Zustande von den Organismen verwertet werden kann. Das Auftreten von gasförmigem Stickstoff würde also einen Verlust repräsentieren, und es kann daher nicht wunder nehmen, daſs viele Versuche angestellt wurden, um über diese Frage Klarheit zu schaffen und dem Auftreten

derartiger Verluste vorzubeugen. Die Mehrzahl früherer Experimentatoren beantwortete die Frage in der Weise, dafs in der That bei Fäulnisprozessen Stickstoff ausgeschieden werde und zwar häufig in ganz bedeutendem Mafse. Nach dem gegenwärtigen Stand der Erfahrungen, die man über die von den früheren Forschern benutzten Methoden gemacht hat, ist man aber berechtigt, den Fehlerquellen eine derartige Beeinflussung der Resultate zuzuschreiben, dafs diese selbst nicht mehr unanfechtbar erscheinen; so war es besonders wahrscheinlich geworden, dafs das nach früheren Mitteilungen bei der Fäulnis gefundene Stickstoffgas kein Produkt der Fäulnis, sondern lediglich von aufsen aus der atmosphärischen Luft in die nicht hinlänglich dicht verschlossenen Versuchsgefäfse eingedrungen sei. — Zur Erledigung dieser Frage hat EHRENBERG Versuche angestellt, indem er stickstoffhaltige Stoffe, wie Blut, Harn, Dünger etc., sowohl allein als unter Zusatz von kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk der Fäulnis überliefs und die auftretenden Gase untersuchte; diese Versuche wurden in vollständig verschmolzenen Glasapparaten angestellt und die Gase über Quecksilber aufgefangen, das Eindringen von Luft in die Gefäfse war unmöglich gemacht. — Es präsentierte sich als Endresultat vorbemerkter Untersuchungen die Thatsache, dafs weder bei Anwesenheit noch bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff, weder in Flüssigkeiten, noch in wenig feuchten — von Gasen gut durchdringbaren — Fäulnisgemischen gasförmiger Stickstoff durch die Thätigkeit der Mikroorganismen in Freiheit gesetzt wird. (*Zeitschr. für physiol. Chem.* XI. S. 145. *Naturf.* 1887. 87.)

Litteratur.

Anleitung zur Ausführung mikrophotographischer Arbeiten, bearbeitet und herausgegeben von M. STENGLEIN. Unter Mitwirkung von SCHULTZ-HENCKE. Berlin, Verlag von ROBERT OPPENHEIM. 1887.

Bei der von Jahr zu Jahr steigenden Bedeutung, welche der Anwendung des Mikroskops in allen wissenschaftlichen Arbeiten beigelegt wird, hat sich auch das Bedürfnis immer mehr und mehr geltend gemacht, einen genauen Kopierapparat zu besitzen, um die gemachten Beobachtungen in zweifelloser Weise festhalten zu können. Aus diesem Grunde ist es vor allen Dingen die Photographie gewesen, welcher man in der mikroskopischen Technik die gröfste Beachtung geschenkt hat, und eine Unzahl von Verbesserungen und neuer Apparate verdanken wir der Forschung auf diesem Gebiete, so dafs es für jemand, welcher nicht mitten drin in diesen Erfahrungen aufgewachsen ist, schon schwierig wird, sich zu orientieren. Noch schwieriger ist es jedoch, die richtige Auswahl zu treffen, wenn es sich darum handelt, diejenigen photographischen Apparate anzuschaffen, welche heutzutage für jedes gröfsere Laboratorium fast unentbehrlich sind.

Das vorliegende Buch kommt diesen Anforderungen in geeignetster Weise zu Hilfe. Dasselbe beschreibt nicht nur in klarer Weise

die praktische Handhabung der Photographie und die Ausführung mikrophotographischer Arbeiten, sondern gibt auch die einzelnen Manipulationen an, welche es auch dem Laien ermöglichen, gute photographische Bilder herzustellen. Wir können dem Büchlein nur die weiteste Verbreitung wünschen.

Gesetze, Verordnungen u. s. w.

Dem Bundesrat ist der **Gesetzentwurf, betreffend den Verkehr mit Wein,** zugegangen; derselbe lautet:

§ 1. Wein, weinhaltige und weinähnliche Getränke, denen bei oder nach der Herstellung Baryumverbindungen, metallisches Blei oder Bleiverbindungen, Glycerin, Kermesbeeren, Magnesiumverbindungen, Salicylsäure, unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit, unkristallisierter Stärkezucker, Teerfarbstoffe oder Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten, zugesetzt worden sind, oder deren Gehalt an Schwefelsäure in einem Liter Flüssigkeit mehr beträgt, als sich in 2 g neutralem schwefelsaurem Kalium vorfindet, dürfen, sofern sie bestimmt sind, andern als Nahrungs- oder Genufsmittel zu dienen, gewerbsmäfsig weder feilgehalten noch verkauft werden. Dem gleichen Verbot unterliegen Getränke der vorbezeichneten Gattung, denen bei oder nach der Herstellung lösliche Aluminiumsalze (Alaun u. s. w.), oder solche Stoffe enthaltende Gemische zugesetzt worden sind. Schaumweine jedoch unterliegen diesem Verbote nur, insoweit in einem Liter mehr als 0,01 g Alaun enthalten ist.

§ 2. Wer den Vorschriften des § 1 vorsätzlich zuwiderhandelt, wird mit Gefängnis bis zu drei Monaten und Geldstrafe bis zu 1000 M. oder mit einer dieser Strafen bestraft. Ist die Handlung durch Fahrlässigkeit begangen worden, so tritt Geldstrafe bis zu 150 M. oder Haft ein.

§ 3. Neben der Strafe kann auf Einziehung der Getränke erkannt werden, welche den Vorschriften des § 1 zuwider verkauft oder feilgehalten sind, ohne Unterschied, ob sie dem Verurteilten gehören oder nicht. Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 4. Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genufsartikeln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 desselben finden auch auf die Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§ 5. Der Termin des Inkrafttretens des Gesetzes ist offen gelassen.

Diesem Gesetzentwurf sind folgende Begründungen beigegeben:

Die Anwendung des Gesetzes betreffend den Verkehr mit Nahrungs- und Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen vom 14. Mai 1879 auf den Verkehr mit Wein begegnet in der Praxis mannigfachen Schwierigkeiten. Die Vorschriften dieses Gesetzes bewegen sich zum Teil auf wirtschaftlichem, zum Teil auf gesundheitspolizeilichem Gebiete. In ersterer Beziehung ist im § 10 mit Strafe bedroht: 1. wer zum Zwecke der Täuschung im Handel und Verkehr Nahrungs- oder Genufsmittel nachmacht oder verfälscht, 2. wer wissentlich Nahrungs- oder Genufsmittel, welche nachgemacht oder verfälscht sind, unter Verschweigung dieses Umstandes verkauft oder unter einer zur Täuschung geeigneten Bezeichnung feilhält. Die Schwierigkeit der Feststellung des Begriffs der Verfälschung mit Bezug auf den Wein hat zu Zweifeln Veranlassung gegeben, welche auch in der Rechtsprechung zutage getreten sind und welche sich hauptsächlich darauf beziehen, ob diejenigen Verfahrungsweisen zur Verbesserung des Weins, welche unter dem Namen des Chaptalisierens, Gallisierens und Petiosierens in weitverbreitetem Gebrauche sind, sowie die unter der Bezeichnung des Mouillierens geübte Behandlung des Rotweins als eine Verfälschung im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu betrachten sind. Die hierauf bezüglichen technischen und wirtschaftlichen Fragen bilden seit längerer Zeit den Gegenstand eingehender Erwägungen. Insbesondere haben bereits im Jahre 1883 unter Zuziehung von Sachverständigen aus den Kreisen der Weinproduzenten, Weinhändler und Weinchemiker kommissarische Verhandlungen über

die einschlagenden Fragen stattgefunden. Diese Verhandlungen haben jedoch ergeben, daſs die Ansichten und Wünsche der beteiligten Kreise gerade in den wichtigsten wirtschaftlichen Fragen weit auseinandergehen und sich unvermittelt gegenüberstehen. Eine Regelung der Angelegenheit auf der Grundlage der von der Kommission gemachten Vorschläge würde ohne groſse Verkehrsstörung nicht zu ermöglichen sein. Auch in den Verhandlungen, welche seither im Reichstag wiederholt über den Gegenstand gepflogen worden sind, sowie in den in groſser Zahl eingegangenen Petitionen ist ein gleicher Widerstand der Meinungen zutage getreten. Die Reichsregierung betrachtet daher die Frage zur Zeit als noch nicht hinreichend geklärt, um bestimmte gesetzgeberische Vorschläge darüber zu machen, ob und in welchem Sinne etwa zur Hebung jener Zweifel eine Abänderung der Ergänzung des Nahrungsmittelgesetzes in Aussicht zu nehmen sein möchte. Was die gesundheitspolizeiliche Seite der Angelegenheit anlangt, so ist nach dem Nahrungsmittelgesetze strafbar, wer Nahrungs- oder Genuſsmittel derart herstellt, daſs der Genuſs derselben die menschliche Gesundheit zu beschädigen oder zu zerstören geeignet ist, und wer derartig hergestellte Gegenstände wissentlich verkauft, feilhält oder sonst in den Verkehr bringt. Auch diese Vorschriften haben in der praktischen Anwendung zu Schwierigkeiten und Zweifeln geführt. Die Entscheidung der Frage, ob die Beimischung gewisser Stoffe geeignet ist, die Gefahr einer Gesundheitsschädigung zu begründen, ist zur Zeit lediglich der Beurteilung durch Sachverständige überlassen, und die Erfahrung hat gezeigt, daſs die einzelnen chemischen und medizinischen Sachverständigen gerade bei Beurteilung des Weins von sehr verschiedenen Gesichtspunkten ausgehen und in den Anforderungen, welche sie in hygieinischer Hinsicht an den Wein stellen, untereinander erheblich abweichen. Es ist nicht ausgeschlossen, daſs über jene Frage im einzelnen Falle verschiedene Sachverständige unter Umständen verschieden urteilen. Für die beteiligten Gewerbetreibenden ist es daher nicht immer möglich, im voraus mit Sicherheit zu beurteilen, ob die Verwendung eines bestimmten Stoffs von den Sachverständigen und den Gerichten als ein Verstoſs gegen das Nahrungsmittelgesetz betrachtet und demgemäſs geahndet wird. Um diese Zweifel nach Möglichkeit zu beseitigen, erscheint es im Interesse der beteiligten Kreise des Handels- und Gewerbestandes erwünscht, daſs klare und bestimmte Vorschriften darüber ergehen, welche Stoffe von der Weinbereitung unter allen Umständen ausgeschlossen sein sollen. Der vorliegende Entwurf beschränkt sich auf die Regelung dieser Frage, indem er den Verkauf von Weinen, denen gewisse einzeln aufgeführte Stoffe bei oder nach der Herstellung beigemischt sind, verbietet. Das Verbot gegen die Verwendung der fraglichen Stoffe bei der Herstellung des Weins selbst zu richten, erscheint um deswillen nicht angezeigt, weil dadurch die inländische Weinproduktion zu gunsten des Auslandes benachteiligt werden würde, denn der im Ausland erzeugte und von dort nach dem Inlande eingeführte Wein entzieht sich bei seiner Herstellung der diesseitigen Kontrolle. Auch ist die Verhinderung der Einfuhr desjenigen ausländischen Weines, welcher unter Benutzung gesundheitsschädlicher Stoffe hergestellt ist, praktisch nicht ausführbar, da eine derartige Maſsregel die chemische Untersuchung der sämtlichen aus dem Auslande kommenden Weine zur Voraussetzung haben würde. Um daher den inländischen Weinproduzenten nicht ungünstiger zu stellen als den ausländischen, erübrigt nur, das zu erlassende Verbot auch für den inländischen Wein auf das Feilhalten und den Verkauf zu beschränken.

Kleine Mitteilungen.

Aluminiumbronze. Von der chemischen Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, wird seit kurzem Aluminiumbronze — eine Legierung von Kupfer und Aluminium — in 3 Qualitäten in den Handel gebracht. Die Bronze Nr. 1 besteht aus ca. 10 Tln. Aluminium und ca. 90 Tln. Kupfer und ist von schön hellgoldgelber Farbe. Die Bronze Nr. 2 enthält ca. 5 Tle. Aluminium und ca. 95 Tle. Kupfer und kommt in der Farbe dem 14karätigen Golde am nächsten. Die Bronze Nr. 3, welche neben ca. $2^1/_2$ p. z. Aluminium Kupfer und auch noch Silicium enthält, nähert sich in der Farbe mehr dem Rotkupfer. Diese Bronzen sind, wie

schon oben gesagt, von schöner Farbe, die durch atmosphärische Beeinflussung nicht verändert wird; sind leicht schmelzbar, die Schmelze ist dünnflüssig und fließt daher in die feinsten Formen. Ihre Polierfähigkeit ist die denkbar höchste, so daß aus Aluminiumbronze Nr. 1 oder 2 hergestellte und polierte Gegenstände wie aus Gold erscheinen. Wegen ihrer Zähigkeit läßt sich Aluminiumbronze in beliebig dünnes Blech auswalzen, stanzen und zu Draht ziehen. Je nach der Behandlung kann man der Aluminiumbronze die verschiedensten Härtegrade erteilen. Die Aluminiumbronzen eignen sich zu allen Zwecken, zu welchen bisher andre Bronzearten verwendet wurden, und haben vor diesen mancherlei Vorzüge. Sie bilden einen schönen luftbeständigen Ersatz für das sogenannte cuivre poli, sowohl für gegossene, als auch für gestanzte oder getriebene Arbeit. Ebenso eignen sie sich für Statuen etc. und für dekorative Gußwaren aller Art. Die aus Aluminiumbronze hergestellten Glocken haben den reinsten und schönsten Klang, jedes andre Metall in dieser Beziehung und bezüglich der Klangstärke weit übertreffend. Ein Zusatz von Aluminiumbronze (Nr. 1 oder 2) zu gewöhnlicher Bronze verbessert letztere entsprechend dem Zusatz der ersteren. Fügt man zu gewöhnlicher Bronze, welche durch wiederholtes Umschmelzen und langen Gebrauch gelitten hat, ca. 10 p. z. Aluminiumhronze (1 oder 2), so erhält die gewöhnliche Bronze die ursprünglichen Eigenschaften wieder, indem sie die Aluminiumbronze von den in ihr enthaltenen schädlichen Sauerstoffverbindungen befreit. Die Härte und Sprödigkeit der Aluminiumbronzen nimmt entsprechend deren Gehalt an Aluminium zu, so daß also die Aluminiumbronze Nr. 1 bei richtiger Behandlung den größten Härtegrad zu erlangen imstande ist. Die Aluminiumbronze Nr. 3 ist entschieden die zäheste, wozu auch ihr Gehalt an Silicium wesentlich beiträgt, und daher ganz besonders zu empfehlen zu Lagerschalen aller Art, die, bei bedeutender Umdrehungsgeschwindigkeit der darauf ruhenden Achsen, einen großen Druck aushalten müssen. Ihre Abnutzung und Maßveränderung bei den verschiedensten Temperaturen ist die denkbar geringste. Sie läßt sich sehr gut gravieren und mit dem Stichel bearbeiten, und ist deshalb ein ausgezeichnetes Material zur Herstellung gemusterter Walzen und ähnlicher Apparate. Beim Schmelzen der Aluminiumbronze bedeckt man dieselbe mit feinem Kohlenpulver. Da sich die Aluminiumbronze gegenüber schneller und langsamer Abkühlung umgekehrt wie Stahl verhält, so muß man dieselbe, wenn man sie recht weich haben will — also z. B. zum Walzen und Drahtziehen — schnell abkühlen; möglichst langsam dagegen, wenn auf großen Härtegrad Wert gelegt wird. Um letzteren zu erlangen, kann man die Aluminiumbronze in Holzkohlenpulver bis zur Rotglut erhitzen und sie darin so langsam wie möglich erkalten lassen. Aluminiumwalzbronze muß in eiserne Koquillen, in Platten von 10—15 mm Dicke, Aluminiumdrahtbronze muß in cylindrische eiserne Koquillen gegossen werden. Um Gegenstände aus Aluminiumbronzen zu reinigen, bedient man sich am besten des kohlensauren Kalkes (Kreide) und einer Bürste oder eines Lederlappens, vermeidet aber die Anwendung aller sonstigen Chemikalien. (*Industr.-Bl.* 1887. 95.)

Ein gewisser J. H. Nicholson in Berlin, Unter den Linden 68, empfiehlt in der Presse und durch besondere Druckschriften, namentlich nach Provinzialstädten, sogenanntes **Simpsonsches Katarrhpulver.** Die amtliche Untersuchung dieses Mittels hat ergeben, daß dasselbe mit etwas Maismehl verunreinigtes Reismehl ist, welches mit Veilchenwurzelmehl und Süßholzsaft durchgerührt ist. Dieses Gemisch ohne jegliche Wirkung wird für 4 M. 50 Pf. verkauft, während die angegebene Menge einen Wert von höchstens 10 Pf. hat. (*Ind.-Bl.* 1887. 37.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 16. VII. Jahrgang. 23. April 1887.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Jodometrische Studien, von G. Topf. Aus einer grofsen Anzahl von Beobachtungen, welche der Verf. bei Anwendung der jodometrischen Methode gemacht hat, ergeben sich folgende, für die praktische Analyse wichtige Resultate.

Die Wirkung von Jod auf basische Substanzen richtet sich nicht nur nach der Menge der letzteren, sondern auch nach der des Jodes. Es kann die Beeinflussung der Jodstärkereaktion, also die Absorptionsfähigkeit von Jod, wenn kein gröfserer Überschufs von letzterem vorhanden ist, eine minimale sein und doch beim Zusatz von mehr Jod eine bedeutende Reaktion eintreten. Es können sich dabei je nach der Natur der Substanz und den Umständen hauptsächlich Jodat oder Hypojodit, mitunter auch ausschliefslich letzteres bilden. Durch dieses wird in nicht angesäuerter Lösung Thiosulfat zu Schwefelsäure oxydiert, so dafs also beim nachherigen Zusatz von Salzsäure zu der eben entfärbten Flüssigkeit nur ein Teil oder selbst nichts von dem absorbierten Jod frei gemacht wird. Dies hat also unter allen Umständen einen Verlust an Jod und Minderverbrauch von Thiosulfat zur Folge, der sich selbst bei Anwesenheit von kleinen Mengen von Hydroxyden und Karbonaten der Alkalien bemerkbar machen kann. Besonders erwähnenswert ist noch vor allem die Wirkungsweise der Karbonate des Ammoniums, bei denen die Hypojoditbildung und die dadurch hervorgerufene Oxydationswirkung auffallend in den Vordergrund tritt, und die der Bikarbonate der fixen Alkalien und der neutralen Karbonate des Baryums, Calciums und Zinks, die ausschliefslich oxydierend wirken, zum Teil allerdings nur schwach, aber immerhin noch bemerkbar, namentlich bei langsamem Zutropfenlassen der Thiosulfatlösung, wodurch der Einflufs jener letzteren Substanzen meist ganz bedeutend verstärkt wird. Das Ammoniumbikarbonat nimmt eine ganz ausnahmsweise Stellung ein, wie auch die übrigen Ammoniumverbindungen, da es viel bedeutender und in einer von den übrigen Bikarbonaten sehr verschiedenen Art einwirkt. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* 1887. 216.)

Nachweis kleiner Mengen Salicylsäure in Speisekonserven, Fett, Salben etc., von CURTMANN. Die Methode beruht auf der Umwandlung der Salicylsäure in Methyl- oder Äthylsalicylat; der penetrante Geruch des Wintergrünöls läfst selbst sehr kleine Mengen der gebildeten Äther noch erkennen, selbst wenn sich zu gleicher Zeit andre ätherische Gerüche entwickeln. Von Flüssigkeiten, wie Wein und Bier etc. werden 4 ccm in einem Probierrohre mit 2 ccm Methylalkohol (oder Äthylalkohol) und 2 ccm starker Schwefelsäure 2 Minuten über der Lampe erhitzt, dann 4—10 Minuten beiseite gestellt und wieder bis zum Siedepunkte erhitzt. War Salicylsäure vorhanden, so wird der Geruch des Gaultheriaöls deutlich wahrnehmbar, sind nur Spuren zugegen, so kann das Beiseitestellen und Erhitzen wiederholt nötig werden. Kondensierte Milch, Fett, halbfeste oder feste Substanzen werden auf Salicylsäure am besten in der Weise geprüft, dafs man sie zuvor einige Stunden unter häufigem Schütteln mit verdünntem Alkohol auf 20—30° erwärmt und filtriert; wenn nötig, wird das Filtrat durch Eindunsten konzentriert und dann wie oben behandelt. (*National-Druggist*; *Pharm. Post.* **19.** 693. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 810.)

Über das Colchicin, von S. ZEISEL. Den wesentlichen Inhalt dieser Arbeit fafst der Verf. in folgende Sätze zusammen. Dem Colchicin kommt die Formel $C_{22}H_{25}NO_6$ zu. Es besitzt die Fähigkeit, sich mit Chloroform zur kristallisierten Verbindung $C_{22}H_{25}NO_6 . 2CHCl_3$ zu vereinigen, welche durch Wasser leicht in ihre Komponenten zerlegt wird. Es besitzt den Charakter einer schwachen Base. Seine einfachen Salze können zwar nicht aus ihren wässerigen Lösungen isoliert werden, indessen ist wenigstens die Existenz einer Doppelverbindung von Colchicinchlorhydrat mit Goldchlorid von der Formel $C_{22}H_{25}NO_6 . HCl . AuCl_3$ mit Bestimmtheit nachgewiesen worden. Die Existenz einer zweiten Goldverbindung des Colchicins, $C_{44}H_{50}N_2O_{12} . (HCl)_2AuCl_3$, ist noch fraglich.

Das Colchiceïn ist nach der Formel $(C_{21}H_{23}NO_6)_2 . H_2O$ zusammengesetzt. Wenn in Betracht gezogen wird, dafs die Differenz in der Zusammensetzung des Colchicins und des kristallwasserfreien Colchiceïns 1 Kohlenstoff- und 2 Wasserstoffatome beträgt, und dafs bei der Umwandlung der einen Verbindung in die andre auch die Bildung von Methylalkohol beobachtet werden konnte, wird man wohl zum Schlusse gedrängt, dafs das Colchiceïn entmethyliertes Colchicin sei.

Die Entstehung des Colchiceïns ist dann durch die Gleichung

$$C_{22}H_{25}NO_6 + H_2O = C_{21}H_{23}NO_6 + CH_3OH$$

auszudrücken. Auch das Colchiceïn verhält sich wie eine schwache Base; Beweis dessen die unter Erwärmung stattfindende Lösung der an sich schwer löslichen Substanz in wässeriger Salzsäure und die Existenz der Doppelverbindung Colchiceïnchlorhydrat, Goldchlorid, für welche die Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_6 . HCl . AuCl_3$ nachgewiesen worden ist. Das Colchiceïn zeigt zugleich den Charakter einer schwachen einbasischen Säure oder vielleicht richtiger eines einatomigen Phenols.

Dementsprechend löst es sich in Kalilauge und in Ammoniak und bildet die Kupferverbindung $(C_{21}H_{22}NO_6)_2Cu$.

Da dem Colchicin keine saure Eigenschaften zukommen, ist man berechtigt anzunehmen, daſs bei seinem Übergange in Colcheceïn ein Methoxyl in ein Hydroxyl umgewandelt wird. Somit sind auf Grund der bekannt gewordenen Thatsachen $C_{21}H_{22}(OC_3)NO_5$ und $C_{21}H_{22}(OH)NO_5$ als teilweise aufgelöste Formeln für Colchicin resp. Colchiceïn anzunehmen. Ob die Molekularformel beider Verbindungen nicht etwa verdoppelt werden muſs, läſst sich jetzt noch nicht entscheiden.

Daſs endlich bei der komplizierten Zusammensetzung der hier besprochenen Substanzen auch bezüglich der Zahl der Wasserstoffatome vorläufig ein gewisser Vorbehalt gemacht werden muſs, liegt in der Natur der Sache. (*Monatsh.* **7.** 557—96. 30. Nov. 1886. *Chem. Central-Bl.* 1887. 275.)

Eine Morphinreaktion, von G. Vulpius. Im verflossenen Jahre hat Donath[1] einige Morphiumreaktionen angegeben, darunter eine solche, welche auf gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumarseniat beruht.

Der Gedanke lag nahe genug, daſs vielleicht ein phosphorsaures Salz ähnliche Dienste thun würde. In der That ist es so. Wenn man einige Tropfen einer Flüssigkeit, welche mindestens $^1/_4$ Milligramm eines Morphiumsalzes gelöst enthält, oder auch letzteres in Substanz und gleicher Menge in einer Porzellanschale mit etwa 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure übergieſst, einige Zentigramm Natriumphosphat zusetzt und unter fortwährendem Bewegen der Schale über der Flamme erwärmt, so nimmt mit dem Beginn der Entwickelung weiſser Dämpfe der Inhalt der Schale eine violette Färbung an und erscheint nach dem raschen Abkühlen dem Veilchensirup überraschend ähnlich. Wird die Erwärmung etwas länger fortgesetzt, so geht die Farbe ins bräunliche über. Tropfenweise der erkalteten Mischung zugesetztes Wasser läſst zuerst eine lebhaft rote Farbe hervortreten, an deren Stelle ein schmutziges Grün tritt, wenn die beigefügte Wassermenge etwa 3—5 g beträgt. Schüttelt man jetzt mit einer gleichen Gewichtsmenge Chloroform im Reagiercylinder tüchtig durch, so erscheint letzteres nach der Wiederabscheidung sehr schön blau gefärbt. Letzteres Verhalten ist ein scharfer Unterschied gegenüber der durch Eisenchlorid in Morphiumlösungen hervorgerufenen blauen Farbe, welche nicht in Chloroform übergeführt werden kann, sondern dieses absolut farblos läſst. (*Arch. d. Pharm.* 1887. **225.** 256.)

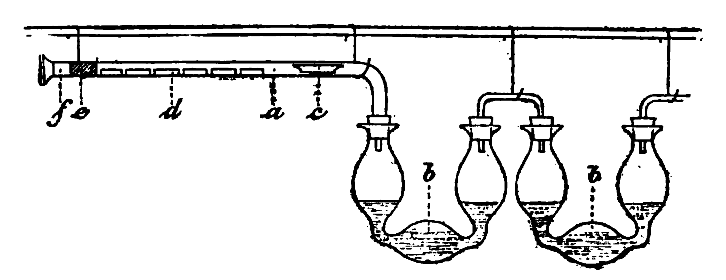
Über die Anwendung von festem Brom zur Aufschlieſsung von geschwefelten Mineralien und Hüttenprodukten, von Albano Brand. Die von Frank in die Technik eingeführten Bromstangen (Bromum solidificatum) eignen sich ausgezeichnet zur Aufschlieſsung

[1] *Rep. anal. Chem.* 1886. 376.

von geschwefelten Mineralien und verschiedenen Hüttenprodukten und sind dem Chlor in vielen Fällen vorzuziehen.

Der dazu erforderliche Apparat gestaltet sich einfacher als beim Chloraufschlufs und hat die in der beistehenden Figur angegebene Form.

In das mit der Vorlage *b* verbundene Rohr *a* wird zunächst ein mit der möglichst fein zerteilten Substanz gefülltes Schiffchen *c* geschoben, dahinter eine hinreichende Anzahl Bromstangen *d*, und darauf das Rohr luftdicht geschlossen. Als recht zweckdienenden Verschlufs empfiehlt Verf., etwa 20 mm lang einen steif angerührten Gipsbrei *e* in das Rohr einzuführen und darauf einen gut schliefsenden Kork *f* aufzusetzen. Letzterer wird dann kaum angegriffen, während er ohne den Schutz des erhärteten Gipses vom Brom bei höherer Temperatur sehr rasch zerstört wird. Eine doppelte Vorlage *b*, mit Salzsäure und etwas Chlor- oder Bromwasser gefüllt, genügt um alle Bromide und meistens auch allen Bromdampf aufzufangen. Wenn von letzterem etwas durchgehen sollte, so wird er leicht unschädlich gemacht, indem man ihn in ein Gefäfs mit Hobelspänen, welche mit Alkohol getränkt sind, leitet. Wenn die Manipulation des Einführens der Bromstangen in das Rohr in einem gut ziehenden Digestorium vorgenommen wird, geht es ganz ohne Belästigung durch die Bromdämpfe ab.



Bei der Aufschliefsung erhitzt man mit einem Einbrenner das Rohr *a* vom Gipsverschlufs *e* an langsam nach dem Schiffchen hin. Der sich entwickelnde Bromdampf schiebt dann die Luft vor sich her und treibt sie aus. Sobald man sicher sein kann, dafs dieselbe vollständig entfernt ist, beginnt man mit dem vorsichtigen Erhitzen des Schiffchens, worauf sich alsbald eine lebhafte Reaktion einstellt. Man hat es jetzt in der Hand, so lange Brom im Überschufs vorhanden ist, den Prozefs leicht zu leiten, ohne befürchten zu müssen, dafs Luft zurücktritt, indem man mit der Flamme die Gegend des Schiffchens und gelegentlich die der Bromstangen befächelt und so nach Bedarf Bromdampf heranholt. Man wird also die Menge des verfügbaren Broms nicht zu knapp nehmen und schlimmsten Falls gegen Ende, wenn die Bromstangen nicht viel mehr auszugeben haben, mit einer zweiten Flamme die Gegend der Bromstangen dauernd erhitzen. Zuletzt jagt man die flüchtigen Bromide mit der Flamme bis in die Nähe der Vorlage, läfst erkalten und schneidet das Rohr mit Feile und Spreng-

kohle zwischen dem Schiffchen und den Bromstangen ab. Das Aufschliefsen von 1 g Substanz ist in etwa einer halben Stunde beendigt. Die Lösung der flüchtigen Bromide giefst man am besten in eine Porzellanschale — wegen der gröfseren Oberfläche — und läfst vor der weiteren Behandlung in einem gut ziehenden Digestorium auf dem Wasserbade das Brom abdampfen.

Die erhaltenen Resultate waren sehr befriedigend, nur gelang es nicht, das Eisen als Bromid zu verflüchtigen und so den Kohlenstoff zu isolieren, um denselben dann behufs quantitativer Bestimmung im Sauerstoffstrom zu verbrennen.

Wenn man daher von der Nichtanwendbarkeit des festen Broms zur Abscheidung des Kohlenstoffs aus dem Eisen absieht, so ergibt sich bei der Vergleichung des Bromaufschlusses mit dem Chloraufschlusse zu gunsten des ersteren:

1. der Apparat ist wesentlich einfacher,
2. die Handhabung desselben ist bedeutend bequemer,
3. der Bromaufschlufs ist billiger als der Chloraufschlufs.

Man wird infolge dessen im Laboratorium in vielen Fällen in die Lage gesetzt, ein Erz oder Hüttenprodukt durch einen Bromaufschlufs zur Analyse vorzubereiten, wenn dasselbe zwar in Königswasser nicht unlöslich ist, aber zur Lösung einer langen Digestion bedarf, welche doch nicht immer zur völligen Oxydation des Schwefels führt. Als Beispiel mag der Schwefelkies dienen, dessen Aufschlufs mit Chlor oder Brom an und für sich wünschenswert ist, aber zur Notwendigkeit wird, wenn es sich um eine genaue Bestimmung geringer in demselben enthaltener Mengen Arsen handelt. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 226.)

Feuerfeste Thone, von W. B. Phillips. Verf. führt die Analysen von 4 verschiedenen feuerfesten Thonsorten an, die in Harnett County N. C. vorkommen. Sie sind kiesfrei, lichtgrau von Farbe und gleichen in ihren Eigenschaften den besten englischen Thonsorten, welchen sie übrigens auch, wie die nachstehend zum Vergleich angeführte Analyse des englischen Dowlais-Thones zeigt, in bezug auf ihre Zusammensetzung nahe stehen.

	Harnett County.				Dowlais-Thon.
	1.	2.	3.	4.	
Kieselsäure	70,60	75,34	69,70	74,51	67,12
Thonerde	20,46	17,06	21,80	10,85	21,18
Eisenoxyd	1,82	1,94	1,21	—	1,85
Kalk, Magnesia etc.	1,85	2,56	2,74	—	3,64
Kalk und Eisenoxyd	—	—	—	2,56	—
Wasser	5,27	3,10	4,55	11,12	6,21
Verhältnis von $Al_2O_3 : SiO_2$	1 : 3,45	1 : 4,41	1 : 3,2	1 : 6,86	1 : 317

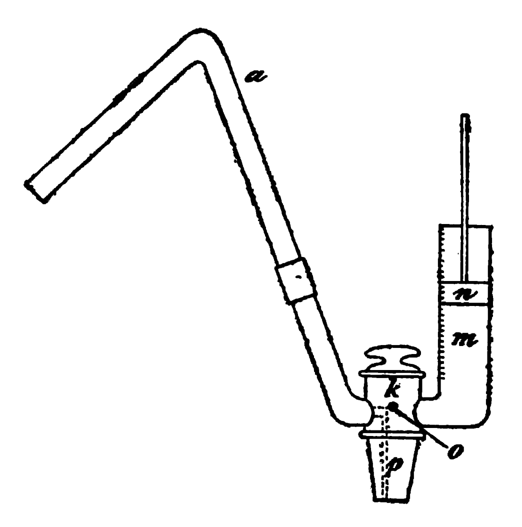
(*Chem. Ind.* 1887. 104.)

Verfälschung von Filtrierpapier, von M. L. Padé. Verf. teilt

mit, dafs er in einem Filtrierpapier, welches er zu seinen analytischen Arbeiten benutzt, über 7 p. z. Gips gefunden habe und warnt die Chemiker davor, solches Papier ebenfalls zu benutzen. (*Bul. Soc. Chim.* Paris 1887. **47.** 242.)

In Deutschland dürfte es wohl schwerlich einen Chemiker geben, welcher mit derartigem Filtrierpapier arbeitet, er müfste es denn eigens aus Frankreich beziehen. Herr P. teilt ihm gewifs auch dann auf Wunsch die Quelle mit. D. Red.

Heber mit Hahn, von P. Raikow und N. Prodanow. Der gewöhnliche Heber *a* ist an seinem längeren Ende mit dem Hahne *k* verbunden, welcher mit einer Querbohrung *o* und einer nach abwärts gehenden Bohrung *p* versehen ist; an der rechten Seite trägt der Hahn einen fest angebrachten Cylinder *m* mit dem Kolben *n*. Wird der Hahn um 90° aus der gezeichneten Lage gedreht, so tritt das Heberrohr *a* durch die Bohrung *o* in Kommunikation mit dem Cylinder *m*, und Bohrung *p* wird gleichzeitig gesperrt. Zieht man jetzt den Kolben *n* nach oben, so steigt die Flüssigkeit durch den Heber bis in den Cylinder *m* hinüber. Wird aber in dieser Zeit der Hahn *k* um 90° rückwärts in die gezeichnete Lage gedreht, so fliefst die Flüssigkeit durch Bohrung *p* nach aufsen. Durch Umdrehen des Hahnes um 45° hört das Ausfliefsen auf, um eventuell durch neue Umdrehung um 45° nach rückwärts wieder in Gang gesetzt zu werden, ohne nochmalige Luftverdünnung, da der Heber voll Flüssigkeit bleibt.



Mittels dieser Vorrichtung kann man, wenn der Cylinder *m* kalibriert ist, auch die leichtflüchtigen und widrigriechenden Flüssigkeiten messen. Kommuniziert nämlich der Cylinder *m* mit dem Heberrohre durch die Bohrung *o*, so steigt die Flüssigkeit in den Cylinder bis zu gewisser Höhe auf, welche durch Komprimieren der zwischen dem Flüssigkeitsniveau und dem Kolben zurückgebliebenen Luft leicht reguliert werden kann. Wird jetzt Bohrung *p* mit dem Cylinder in Verbindung gesetzt, so fliefst die Flüssigkeit, beim Bewegen des Kolbens nach abwärts, aus. (*Chem.-Ztg.* 1887. **24.** 345.)

Verfahren zur Trennung von Gold und Platin von Antimon, Arsen und Zinn, von Dirvell. Die im Gange der Analyse durch Fällung mit Salzsäure aus ihren Sulfosalzen erhaltenen Sulfide der

Metalle werden in Königswasser gelöst und mit einer geringen Menge einer gesättigten Lösung von neutralem Natriumoxalat versetzt; darauf gibt man eine dem vorhandenen Antimon ungefähr entsprechende Menge von gelöster Oxalsäure und zuletzt einen Überschuſs von durch Alkohol gereinigtem, gelöstem Natronhydrat hinzu. Im Falle sich etwas des schwer löslichen Natriumoxalates ausscheidet, trennt man davon, erhitzt sodann auf 100°, fügt tropfenweise eine Chlorallösung hinzu und erwärmt noch einige Augenblicke. Man arbeitet so, daſs nach vollständiger Ausscheidung der Metalle noch ein geringer Überschuſs von Chloralhydrat vorhanden ist.

Die vom Niederschlage bei Siedehitze abfiltrierte Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, kocht, um alles Chloral zu entfernen, säuert die erkaltete klare Lösung mit Salzsäure an, fügt überschüssige wässerige Schwefligsäure hinzu und trennt das darin enthaltene Antimon, Arsen und Zinn nach dem Verfahren von Carnot (*Repertorium analytischer Chemie.* 1886. S. 496), indem man durch Zusatz von Natriumhyposulfit bei Gegenwart von Alkalibisulfit in der Wärme das Antimon als Oxysulfür ausscheidet; im Filtrate fällt man das Arsen aus stark salzsaurer heiſser Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das in Lösung verbliebene Zinn wird nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **263.** 538.)

Über die wahre Natur der Stärkecellulose Nägelis, von Arthur Meyer. Wenn Kartoffelstärkekörner bei einer Temperatur von 40—55° C. der Einwirkung von Speichel ausgesetzt werden, dann lösen sie sich zum Teil auf. Von den kleinen Körnern hinterbleiben nur zarte Hüllen, von den gröſseren ganz zarte Skelette. Diese Hüllen und Skelette erklärte man bislang nach Nägelis Vorgang für Stärkecellulose und faſste somit die Stärkekörner als ein Gemenge von einem in Speichel und Säuren löslichen Körper, Granulose, und einem in beiden unlöslichen Körper, der Cellulose, auf. Die Mengung stellte man sich so vor, daſs in jedem Punkte beide Stoffe vereinigt sind und wahrscheinlich zusammen eine Art Diffusion bilden. Dieser herrschenden Auffassung tritt Arthur Meyer entgegen, indem er die Skelette für eine Substanz erklärt, welche im intakten Stärkekorn nicht enthalten sei, welche vielmehr eine Umwandlung der Stärkesubstanz, das sog. Amylodextrin, darstelle.

Das Amylodextrin entsteht durch Einwirkung verdünnter Säuren, Pepsin, Diastase und Speichel auf gequollene Stärkekörner. Sie bewirken eine Spaltung der Stärkesubstanz unter Anlagerung von Wasser. Es entsteht je am Anfang des Spaltungsprozesses. Weitere Einwirkung verwandelt dasselbe in Dextrin, und schlieſslich entstehen Zuckerarten. Läſst man Säuren oder Fermente recht langsam und bei niederer Temperatur auf intakte Stärkekörner einwirken, so erfolgt eine ähnliche Spaltung unter Wasseranlagerung. Das entstehende Produkt „bleibt am Ort seiner Entstehung, an Stelle der Stärkesubstanz, zurück, weil es wie die Stärke im kalten Wasser unlöslich ist.“ Für die Übereinstimmung dieses ersten Umwandlungsproduktes, des Amylodextrins, mit

dem Skelett der Stärkekörner, der NÄGELIschen Stärkecellulose, sprechen eine Reihe von Reaktionen der Amylodextrin-Sphärokristalle. Amylodextrin ist nämlich dadurch rein, von Stärke und Dextrin frei, zu erhalten, dafs dasselbe leicht mikrokristallische Aggregate, die seltener scheibenförmigen, meist kugeligen Sphärokristalle bildet.

Lösungsmitteln gegenüber, wie Wasser, Salzsäure, Kalilauge, Kupferoxydammoniak, sowie einer Reihe gesättigter Salzlösungen (Jodkalium, Chlorzink, Chlorcalcium u. s. f.) verhalten sich die Amylodextrin-Sphärokristalle genau wie die Skelette der Stärkekörner. Wässerige Jodlösung färbt durch Speichel dargestellte Skelette nicht oder blafskupferrot, bei reichlich vorhandenem Jod kupferrot oder rötlichbraun; durch Säuren erhaltene Skelette werden gelblich oder nicht gefärbt. Jodstückchen färben das Skelett violett bis blau. Das kristallisierte Amylodextrin, die feste Substanz der Sphärokristalle, färbt sich mit Jod nicht. Die Lösung wird von verdünnten Lösungen rot, von konzentrierten blau gefärbt.

Die Übereinstimmung der Reaktionen der Skelette und der Kristalle des Amylodextrins läfst auf die Gleichheit beider Körper schliefsen. Der makroskopische Beweis der Gleichheit scheint dadurch erbracht, dafs durch Abkühlung aus der Lösung der Skelette sich Sphärokristalle des Amylodextrin ausschieden.

Die Stärkekörner bestehen also nur aus einem chemischen Körper, der Stärkesubstanz. (*Naturf.* 1887. 114.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Über den de Lavalschen Laktrokrit, die aräometrische Fettbestimmungsmethode und eine Verbesserung der letzteren, von SOXHLET. Eine Vergleichung der beiden Methoden führt den Verf. zu den folgenden Resultaten. 1. In bezug auf die Genauigkeit der zu erzielenden Resultate sind nach seinen eignen Beobachtungen beide Methoden gleichwertig. — 2. Die einzelnen Operationen bei der Handhabung des Laktokrits sind einfacher, und es kommt bei diesem weniger auf die Einhaltung bestimmter Verhältnisse an, als bei der Benutzung des aräometrischen Apparates. — 3. Die Ansprüche an die Geschicklichkeit des Experimentierenden sind mit Rücksicht auf das erforderliche sehr genaue Abmessen der Flüssigkeiten bei dem Laktokritverfahren, und weil manche Operationen bei letzterem sehr flink ausgeführt werden müssen, für beide Methoden ziemlich gleich. — 4. Abgesehen davon, dafs das Abmessen gröfserer Flüssigkeitsmengen leichter auszuführen und mit geringeren Fehlern verbunden ist, spricht die Anwendung von 200 ccm Milch bei der aräometrischen Methode gegenüber von 10 ccm bei dem Laktokritverfahren, der sicheren Probeziehung wegen zu gunsten der aräometrischen Methode. — 5. Die Leistungsfähigkeit des Laktokritverfahrens bezüglich der Anzahl der in einer bestimmten Zeit zu bewältigenden Milchfettbestimmungen ist bedeutend gröfser als die der aräometrischen Methode. — 6. Die Kosten für Materialverbrauch sind bei der Laktokritmethode geringer.

— 7. Der Laktokrit kostet 350 M. und macht das Vorhandensein eines de LAVALschen Separators und Dampfkraft notwendig. Der aräometrische Apparat kostet 50 M., kann in einem Kasten transportiert und überall benutzt werden. — 8. Die Vorbereitungen zur Benutzung des Laktokrits sind umständlicher (Herausnehmen der Separatortrommel aus dem Gestell, Einsetzen der Laktokritscheibe, Anwärmen der letzteren etc.) als die Instandsetzung des aräometrischen Apparates. Für Einzelbestimmungen ist die Laktokritmethode trotz ihrer Einfachheit etwas zu umständlich. Während des Separatorbetriebes ist die Benutzung des Laktokrits nicht möglich, ebenso nicht, wenn der Dampfkessel nicht geheizt ist.

Die aräometrische Fettbestimmungsmethode wird wesentlich beschleunigt und erleichtert, wenn auch bei dieser die Zentrifugalkraft zur Flüssigkeitsscheidung benutzt wird. Der Verf. hat eine Handzentrifuge (von JOHANNES GREINER in München für 42 M. zu beziehen) konstruiert, mittels deren Anwendung die Ätherfettlösung sich in zwei Minuten vollkommen klar und scharf abscheiden läfst. (*Milch-Ztg*. **16**. 117. *Chem. Centr.-Bl*. 1887. 306.)

6. Physiologie.

Die Stärkemehlverdauung beim Tier. ELLENBERGER und HOFMEISTER hatten früher schon gezeigt, dafs im Tiermagen eine bedeutende Stärkeverdauung mit Bildung grofser Mengen von Milchsäure stattfindet, zugleich konnten sie feststellen, dafs die Vorgänge im Magen zu verschiedenen Zeiten, in den sogenannten Verdauungsperioden, verschieden seien und auch örtliche Verschiedenheiten im Magen selbst darbieten, so dafs z. B. in der Belegzellenregion andre Prozesse sich abspielen, als in den übrigen Abteilungen des Magens. — Neuerdings haben sie gefunden, dafs neben den vom Tierkörper in den Verdauungssekreten gelieferten Fermenten ganz wesentlich auch solche noch in Betracht kommen, welche in den Nahrungsmitteln selbst enthalten sind, und dafs aufserdem in der Luft ein (auch in der Mundhöhle gedeihender, daselbst von GOLDSCHMIDT gefundener) Stärkemehl verdauender „amylolytischer“ Pilz anzunehmen sei. Es war auffallend, dafs bei Haferfütterung im Magen des Pferdes (und Schweins) binnen kurzer Zeit eine ganz beträchtliche Zuckermenge auftrat, die aus der zuckerbildenden Wirkung des Speichels auf die Stärke schwer zu erklären war. Auch konnten im Tierkörper selbst, aufser dem Speichel, andre Fermentquellen nicht gefunden werden.

Dagegen erfolgte Zuckerbildung, wenn gröfsere Mengen Hafer, mit 60—70 p.z. Wasser gemischt, bei 37—42^0 einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt wurden: nach $1^1/_2$—3 Stunden wurden in der abgeprefsten Flüssigkeit 0,4 p.z., 1,25, 2,87, 3,15, 4, 6 p.z. Zucker nachgewiesen, auch dann, wenn solcher vorher nicht vorhanden war. Die erwähnte Zuckerbildung geht am lebhaftesten bei einem Wassergehalt des Gemisches von 60—70 p.z. vor sich, ähnlich wie etwa auch der Speisebrei im Magen des Pferds und Schweins sich verhält. Das nach solchen Er-

fahrungen im Hafer zu vermutende Ferment läfst sich durch Kochhitze töten, und in der That wurden bei zwei Pferden, welche nach 36stündigem Hungern zum Vergleich rohen, natürlichen, resp. vorher gekochten, Hafer erhalten hatten, 2 Stunden nach der Mahlzeit, als die Tiere geschlachtet wurden, 1,5 p.z. resp. blofs 0,5 p.z. Zucker gefunden, da bei dem einen Versuchstier lediglich der schwächer als das Haferferment wirkende Mundspeichel zur Geltung gekommen war. (*Naturf.* 1887. 106.)

Vorkommen von Zucker im Harn, von v. JAKSCH. Verf. hat gefunden, dafs der Harn nach Vergiftung mit Kalilauge oder Schwefelsäure und nach einer Arsenvergiftung keinen Traubenzucker enthielt, wiewohl derselbe reich an reduzierenden Substanzen war. Dagegen enthielten die Harne von drei mit Kohlenoxyd Vergifteten, ebenso die Harne in zwei Fällen von Asphyxie (nach Einatmung irrespirabler Gase), ferner nach tiefen Choroformnarkosen und nach gröfseren Salicylsäuredosen Traubenzucker. v. JAKSCH empfielt hierzu die Phenylhydracinreaktion, doch ist zu erwähnen, dafs sehr eiweifsreiche Harne vorher enteiweifst werden müssen. Die Methode gestattet auch im enteiweifsten Blute, desgleichen in einer ganzen Reihe von Transsudaten und Exsudaten der Bauch- und Pleurahöhle den Traubenzucker nachzuweisen.

Milchzucker konnte v. JAKSCH im Harn von Wöchnerinnen bis jetzt nicht nachweisen.

Die entstehende Doppelverbindung des Phenylhydracins und Traubenzuckers, das Phenylglukosazon, schmilzt bei 205° C., was in zweifelhaften Fällen zur Identifizierung des entstehenden Niederschlages benutzt werden kann. (*Pharm. Centralh.* 1887. 164.)

7. Agrikulturchemie.

Über den Einflufs der Kulturmethode auf die Ausbreitung einiger Pilzkrankheiten bei den Kulturpflanzen, von E. WOLNY. Gelegentlich verschiedener mit Roggen angestellter Versuche wurde vom Verfasser in gleicher Weise wie von F. HABERLANDT eine auffallende Beziehung des Auftretens des Mutterkorns zu der Saatzeit und Saatiefe aufgefunden. Die Versuche von F. HABERLANDT ergaben, dafs der Roggen vom Mutterkorn um so häufiger befallen wurde, je später er zur Blüte gelangte. Es wurde nämlich gefunden in der Ernte:

Saatzeit:	4/V	11/V	18/V	25/V	1/VI	8/VI
Mutterkörner:	0	4	24	18	30	56

Die gleiche Beobachtung machte Verf. in einem Versuch mit Sommerroggen. Es wurde geerntet per 100 Pflanzen:

Saatzeit:	1/IV	15/IV	1/V	15/V
Mutterkörner (Zahl):	13	184	447	382
„ (Gewicht):	0,4 g	5,0 g	16,5 g	12,3 g.

Ebenso äufsert die Saattiefe einen ganz ausgesprochenen Einflufs

auf das Auftreten der Mutterkornkrankheit. Wie der Mutterkornpilz sich in dem Grade mehr ausbreitet, als die Ansaat später erfolgte, so richtet derselbe in dem Maſse um so gröſsere Verheerungen an, je tiefer das Saatgut untergebracht wurde. So wurden in einem mit Winterroggen angestellten Versuch des Verf. pro 100 Pflanzen geerntet:

Saattiefe:	2,5 cm	5,0 cm	7,5 cm	10,0 cm
Mutterkörner (Zahl):	200	214	575	947
„ (Gewicht):	5,3 g	8,9 g	23,6 g	33,3 g

Die Verheerungen durch verschiedene anderweitige Pilzkrankheiten lassen sich in ähnlicher Weise wie die vorstehend aufgeführten bei dem Anbau durch entsprechende Maſsregeln beschränken. So zeigt sich z. B. aus den Beobachtungen F. Haberlandts und des Verf., daſs die Getreidesaaten vom Mehlthau (Erysiphe communis) und vom Rost (Puccinia graminis) um so stärker befallen wurden, je später sie zum Anbau gelangten und je tiefer das Saatgut untergebracht wurde.

Diese Thatsachen erklären sich aus dem Umstande, daſs die Entwickelung der Pflanzen um so kräftiger und schneller erfolgt, je zeitiger und flacher der Anbau innerhalb gewisser Grenzen vorgenommen wurde.

Besondere Aufmerksamkeit hat Verf. der Kartoffelkrankheit (Phytophthora infestans) zugewendet. Die Versuche, welche weiterhin fortgesetzt werden sollen, lieferten zunächst das Resultat, daſs die Zahl der kranken Knollen in der Ernte mit der Gröſse des Saatgutes zunimmt.

In 10 verschiedenen Versuchen wurden im Durchschnitt von 100 Pflanzen geerntet:

Saatgut:	groſses	mittleres	kleines
Kranke Knollen:	127,0	66,0	35,8

Die Ursache hiervon liegt darin begründet, daſs die Kartoffelstöcke eine um so gröſsere Zahl kleiner, mehr oder weniger im jugendlichen Zustand verbleibender und deshalb leichter der Erkrankung anheimfallender Knollen liefern, je gröſser die ausgelegten Kartoffeln waren.

Weiter stellte sich eine gesetzmäſsige Beziehung der Legetiefe zur Ausbreitung der Kartoffelkrankheit heraus: die Zahl und das Gewicht der kranken Knollen ist um so gröſser, je flacher die Saatknolle untergebracht worden ist. Diese Gesetzmäſsigkeit machte sich in allen Versuchen, mit äuſserst wenigen Ausnahmen, in überraschender Übereinstimmung geltend.

Beispiele von nicht behäufelten Pflanzen:

Jahrg.	Legetiefe.	Kranke Knollen (i. Durchschn.).		Zahl der Versuche.
	cm	Zahl	Gewicht	
1880	15,0	47,8	1056 g	5
„	0,0	72,6	1408 g	
1882	15,0	24,8	672 g	6
„	0,0	45,0	1172 g	

Die durch diese Zahlen charakterisierte Thatsache läſst sich dadurch erklären, daſs die Erkrankung der Knollen in der Erde zum groſsen Teil durch die von den befallenen Blättern in die Erde gelangten Fortpflanzungsorgane des Kartoffelpilzes herbeigeführt wird,

sowie dafs die Knollen um so tiefer liegen, je stärker die Saatknolle mit Erde bedeckt wurde. Offenbar sind die Kartoffeln im höheren Grade vor der Krankheit geschützt, als die über denselben liegende Erdschicht mächtiger ist, denn in demselben Verhältnis nimmt die Schwierigkeit des Vordringens der Fortpflanzungsorgane des Pilzes in dem Boden ab.

Durch das Behäufeln der Pflanzen wurde die Erkrankung nicht unwesentlich vermindert. Bei flach gelegten Knollen ergaben sich unter sonst gleichen Umständen folgende Verhältnisse:

Jahrg.	Kulturmethode.	Kranke Knollen (i. Durchschn.). Zahl	Gewicht	Zahl der Versuche.
1880	behäufelt	51,4	940 g	5
„	nicht behäufelt	72,6	1408 g	
1882	behäufelt	6,8	187 g	6
„	nicht behäufelt	45,0	1172 g	

Die Ursache dieser Erscheinung beruht auf der trockenen Beschaffenheit des Erdreichs in den Behäufelungshorsten und auf der im Vergleich zur Ebenkultur stärkeren Lage der Erdschicht über den Knollen.

Die Versuche des Verf. zeigten ferner, dafs die früh behäufelten Kartoffeln im allgemeinen weniger der Erkrankung ausgesetzt waren, als die spät behäufelten, ferner dafs die zweimal behäufelten Kartoffelpflanzen sich widerstandsfähiger gegen die Krankheit gezeigt hatten, als die einmal behäufelten.

Die Ursache ersterer Thatsache mag darauf beruhen, dafs die Knollen in der Erde bei späterer Behäufelung noch nicht mit einer genügend starken Erdschicht bedeckt sind, oder dafs sich unter solchen Umständen neue Knollen entwickelt haben, welche verhältnismäfsig leicht der Erkrankung unterliegen. Das an zweiter Stelle angeführte Faktum läfst sich wohl aus dem Umstande erklären, dafs die Erdbedeckung bei zweimaliger Behäufelung eine stärkere ist als bei einmaliger. (*Naturf.* 1887. 127.)

Untersuchungen über das Vorkommen von Eiweifs in der pflanzlichen Zellhaut, nebst Bemerkungen über den mikrochemischen Nachweis der Eiweifskörper, von Fridolin Krasser. Verf. hat zunächst die einzelnen Reaktionen auf Eiweifssubstanzen auf ihre Anwendbarkeit zum mikrochemischen Nachweis des Eiweifs überhaupt geprüft und sich dann mit dem Nachweis desselben in der vegetabilischen Zellhaut speziell beschäftigt. Es wurden in den Kreis der Beobachtungen gezogen: 1. die Xanthoproteïnsäure, 2. die Reaktion mit Salzsäure, 3. die Raspailsche Reaktion, 4. das Millonschs Reagens, 5. die alkalische Kupfersulfatlösung, 6. die molybdänsäurehaltige Schwefelsäure und 7. als neues Reagens, das Alloxan. Feste Eiweifskörper werden durch Alloxan pupurrot gefärbt; dieselbe Reaktion liefern auch Tyrosin, Asparaginsäure, Asparagin, vermutlich überhaupt jene organischen Körper — vielleicht nur unter gewissen Bedingungen —, welche die Gruppe $CH_2.CHNH_2.COOH$ im Molekül besitzen. In

Lösungen von Eiweiſs und den übrigen in Betracht kommenden Körpern erhält man die purpurrote Färbung mit Alloxan schwieriger, als bei denselben Körpern in fester Form. Man muſs beim Alloxan in der Kälte operieren und Ammoniak möglichst ausschlieſsen; freie Säuren verhindern die roten Farbenreaktionen des Alloxans.

Als ungeeignet für den mikrochemischen Nachweis ergaben sich von vornherein die von ADAMKIEWICZ entdeckte Schwefelsäureeisessigreaktion, die fuchsinschweflige Säure (von LÖW und BOKORNY), die Berlinerblaureaktion (HARTWIG-ZACHARIAS) und die Jodreaktion.

Die Darlegungen zeigen, daſs eine mikrochemisch verwertbare Farbenreaktion, die nur auf Eiweiſskörper deutet, bisher nicht aufgefunden wurde. Allein die mannigfaltigen Eigenschaften jener Atomkomplexe, welche das Eiweiſsmolekül bilden, geben der Hoffnung Raum, durch eine Kombination passender Reaktionen auf das Eiweiſs schlieſsen zu können. Das Alloxan wird namentlich, wie aus seinem indifferenten Verhalten dem Koniferin und Vanillin gegenüber zu schlieſsen ist, zum Eiweiſsnachweiſs in der verholzten Zellenwand herangezogen werden können.

Im wesentlichen besteht die Methode des Verfs., das Eiweiſs mikrochemisch nachzuweisen, in folgendem: 1. Im Nachweis der einfach hydroxylierten aromatischen Gruppe durch das MILLONsche Reagens, nach Abschluſs freier oder anderweitig gebundener einfach hydroxylierter aromatischer Substanz. 2. Im Nachweis jener Atomgruppe, welche bei Zersetzung der Eiweiſskörper als Asparaginsäure oder Asparagin austritt, durch Alloxan, nach Beseitigung der letztgenannten Substanzen und andrer nicht eiweiſsartiger Verbindungen (Tyrosin etc.). Um nun zu entscheiden, ob das auf diese Weise nachgewiesene Eiweiſs als Protoplasma der Zellhaut angehört, und um den Einwand, man habe es mit „infiltriertem" Eiweiſs zu thun — wogegen indes schon die Entwickelungsgeschichte der Zellhaut spricht — auszuschlieſsen, wurden Versuche mit der bekannten alkalischen Silberlösung, welche nach LÖW und BOKORNY nur durch das lebende Protoplasma reduziert wird, angestellt. (*Monatsh. Chem.* **7**. 673—97. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 307.)

Gesetze, Verordnungen u. s. w.

Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genuſsmitteln und Gebrauchsgegenständen. Der dem Bundesrate vorgelegte Gesetzentwurf über die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genuſsmitteln und Gebrauchsgegenständen umfaſst 15 Paragraphen. Die Hauptbestimmungen lauten:

§ 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genuſsmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, nicht verwandt werden. Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbezubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Dinitrokresol, Korallin, Pikrinsäure enthalten. § 2. Zur Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genuſsmitteln, welche zum Verkaufe bestimmt sind, dürfen Gefäſse, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im § 1, Abs. 2 bezeichneten Art verwandt sind, nicht benutzt werden. Auf die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspat, blanc fixe), Barytfarblacken, welche von

kohlensaurem Baryum frei sind, Chromoxyd, Kupfer, Zinn, Zink und deren Legierungen als Metallfarben, Zinnober, Zinnoxyd, Schwefelzinn als Musivgold, sowie auf alle in Glasuren oder Emails eingebrannte Farben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. § 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Gebrauchsseifen, Mitteln zur Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), welche zum Verkaufe bestimmt sind, dürfen die im § 1, Abs. 2 bezeichneten Stoffe nicht verwandt werden. Auf schwefelsaures Baryum (Schwerspat, blanc fixe), Schwefelcadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legierungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung. § 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaren (einschliefslich der Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), sowie Blumentopfgittern und künstlichen Christbäumen dürfen die im § 1, Abs. 2 bezeichneten Farben nicht verwandt werden. Auf die im § 2, Abs. 2 bezeichneten Stoffe, sowie auf Schwefelantimon und Schwefelcadmium als Färbemittel der Gummimasse, Bleioxyd in Firnis, Bleiweifs als Bestandteil des sogenannten Wachsgusses, jedoch nur sofern dasselbe nicht ein Gewichtsteil in 100 Gewichtsteilen der Masse übersteigt, chromsaures Blei (für sich oder in Verbindung mit schwefelsaurem Blei) als Öl- oder Lackfarbe, oder mit Lack- oder Firnisüberzug verwandt werden, alle in Glasuren oder Emails eingebrannten Farben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Die in den §§ 7 und 8 enthaltenen Vorschriften finden auf die daselbst bezeichneten Gegenstände auch dann Anwendung, wenn letztere zur Herstellung von Spielsachen verwandt werden. In folgendem wird bestimmt, dafs Arsenfarben überall zu vermeiden sind. So dürfen nach § 9 arsenhaltige Wasser- und Leimfarben zur Herstellung des Anstrichs von Fufsböden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder Klappläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen nicht verwandt werden. Zuwiderhandlungen gegen das Gesetz werden mit Geldstrafe bis zu 150 M. oder mit Haft bestraft.

In der Begründung heifst es: Die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben, einschliefslich der zur Fixierung derselben erforderlichen Beizen kommt für die öffentliche Gesundheitspflege hauptsächlich nach folgenden Richtungen hin in Betracht: 1. bei der Herstellung von Nahrungs- und Genufsmitteln; 2. bei der Aufbewahrung und Verpackung von Nahrungs- und Genufsmitteln; 3. bei der Herstellung von Spielwaren, künstlichen Christbäumen, Blumentopfgittern und dergl.; 4. bei der Herstellung von Tapeten, Rouleaux, Jalousien, Vorhängen, Möbelstoffen, Teppichen u. dergl.; 5. bei der Herstellung von Bekleidungsgegenständen, sowie von künstlichen Blättern, Blumen und Früchten; 6. beim Anstrich der Wände von Wohn- und Geschäftsräumen, der Möbel und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenstände; 7. bei der Herstellung von Schminken, Haarfärbemitteln und sonstigen kosmetischen Mitteln; 8. bei der Herstellung von Briefpapier, Briefumschlägen und sonstigem Schreibmaterial, sowie von Lampenschirmen und Kerzen. Für die beteiligten Gewerkszweige ist der Ausschlufs von Farben bei der Verwendung zu den bezeichneten Zwecken von einschneidender Bedeutung; es hat daher darüber eine eingehende Vernehmung von Sachverständigen und von Vertretern der beteiligten Gewerkszweige stattgefunden, und es ist dann bei der Feststellung des Gesetzentwurfes auf die Ergebnisse dieser Erhebungen im weitesten Umfange Rücksicht genommen worden.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 17. VII. Jahrgang. 30. April 1887.

Original-Abhandlungen.

Noch einmal die „Bombay-Macis" und die „Entgegnung" des Herrn Prof. R. Fresenius.

In Nr. 13 dieser Zeitschrift hat Herr Prof. R. Fresenius eine „Entgegnung" auf den von mir in Nr. 6 veröffentlichten Artikel, ein Gutachten des gen. Herrn in der Bombay-Macis-Angelegenheit betr., erscheinen lassen, um damit „die Sache mit einem male abzuthun." Diese etwas vornehme Art und Weise des Schlusses hat unleugbar viel Bequemes, — beweisend ist sie indessen ohne weiteres nicht. Die „Entgegnung" bringt trotz ihrer Länge nichts Neues, sie beschränkt sich auf ein bloſses Wortgefecht und nimmt dem besprochenen Gegenstande in der That nichts von der „Unerquicklichkeit", welche Herr Prof. R. Fresenius begreiflicher Weise an ihm gefunden hat. Für denjenigen, welcher dem Thatsächlichen seine Aufmerksamkeit geschenkt, kann es nicht zweifelhaft sein, auf wessen Seite Recht und Unrecht liegen, und mit Rücksicht auf das überaus einfache und durchsichtige Sachverhältnis verzichte ich gern darauf „mit Worten zu streiten", umso bereitwilliger, da die „Entgegnung" so verwickelt und zusammengedreht ist, daſs es vollständig unmöglich, die einzelnen Fäden behufs näherer Betrachtung zu entwirren und nebeneinander zu legen.

Ich möchte nur noch, um meinen Standpunkt in der Sache durchaus klar zu stellen, mit wenigen Worten — nicht erwidern —, sondern das Gegebene ergänzen.

Das Publikum, der direkte Konsument, hat bislang wohl überall und auch voraussichtlich in Wiesbaden unter gemahlener Muskatblüte für den Küchengebrauch im guten Glauben das Pulver der gewürzhaften Molukken-Macis verstanden und will beim Ankauf nur solches haben. Wenn nun Herr Prof. R. Fresenius zugibt (S. 199), daſs die ihm „zur Untersuchung auf Reinheit" übergebene Probe gemahlener Macis „dunkler war wie gewöhnlich", daſs die darin beobachteten „vielen tiefgelb gefärbten Partien" von Anfang an als Bombay-Macis erkannt wurden, und daſs er „schon damals" die letztere „geringerwertig als Molukkenmacis" ansah (S. 200), so war es, wie ich meine — und diese Meinung ist allerdings zum „Dogma"

bei mir geworden — seine Pflicht, die Anwesenheit dieser ungewöhnlichen, wertmindernden Substanz anzugeben, anstatt sie in seinen Attesten beidemale (26./1. und 2./2.) zu verschweigen. Die für dieses absichtliche Verschweigen (S. 200) aufgeführten Gründe haben, wie ich nach meinen Wahrnehmungen glaube aussprechen zu dürfen, eine allseitige Befriedigung nicht gefunden.

Was nun den Brief vom 8./3. 86 anbetrifft (*Repertorium* Nr. 22. 1886. S. 292 und ebenda Nr. 13. 1887. S. 200), so wird aus demselben hergeleitet, was gar nicht darin enthalten, eine Verdunkelung oder ein Verheimlichen von Thatsachen. Dem Nichtbeteiligten wird er, wie ich überzeugt bin, so „kollegialisch", offen und ehrlich erscheinen, wie er gemeint war. Unser Urteil über die fr. Macisprobe war am 8./12. 85 endgültig abgegeben, einer Bestätigung oder Nichtbestätigung desselben durch Herrn Prof. R. FRESENIUS bedurfte es nicht. Als uns aber ein Vierteljahr später das Gutachten des Herrn Prof. R. FRESENIUS, auf dessen Wortlaut hauptsächlich jene unerhörte Schadenersatzklage der Hanauer Gewürzfirma sich aufbaute, zu Gesicht kam, da mufste sich uns die Überzeugung aufdrängen, dafs die „Bombay-Macis" von Herrn Prof. R. FRESENIUS überhaupt gar nicht gekannt sei, weil sie andernfalls bei der thatsächlichen, reichlichen Anwesenheit hätte Erwähnung finden müssen. Daher die eingehende Beschreibung derselben in unserm Briefe, daher das Angebot reinen Materials. Es lag uns, wie schon allein der Schlufs des Briefes darthut, nur und ganz allein an dem Zugeständnis des Herrn Prof. R. FRESENIUS, dafs Bombay-Macis in der fr. Probe vorhanden, und deshalb handelt der Brief nur von dieser Substanz ausschliefslich. Aus unsern Worten: tiefgelb färbend, „in andrer Weise wie Curcuma"[1], ist jedem Unbefangenen deutlich ersichtlich, dafs wir diese Substanz, da sie die Färbung nicht beeinflufste, auch nicht als wesentlichen Gemengteil ansehen konnten. Wenn trotzdem Herr Prof. R. FRESENIUS die Worte unsers Gutachtens vom 8./12. 86 so zu „deuten" sich bemüht, als sei hauptsächlich Verfälschung mit Curcuma konstatiert, so mag eine solche „Deutung", wie dies Vorgehen richtig bezeichnet worden ist, vom Standpunkte eines juristischen Verteidigers immerhin etwas Verlockendes haben, von dem eines Sachverständigen, welcher die fr. Probe sowohl, wie auch eine mit Curcuma verfälschte Macis nur einmal gesehen, ist sie schwer begreiflich.

Und wenn nun leider einmal um Worte gerechtet werden soll, so verdient wohl kein Ausdruck mehr kopfschüttelnde Beachtung, als der von Herrn Prof. Dr. FRESENIUS gebrauchte: „keins der **üblichen** Verfälschungsmittel konnte nachgewiesen werden." — Was heifst denn hier „üblich", und verlangt die Untersuchung „auf Reinheit" denn nicht auch Prüfung auf „nichtübliche" Verfälschungsmittel und vielleicht gerade auf solche? Das gewählte Wort ist sehr vorsichtig, aber auch sehr dehnbar, schafft allezeit eine gute Rückendeckung — aber eigentlich besagt es sehr wenig.

---

[1] Die betr. Randbemerkung (S. 200) gehört zum Texte des Briefes und ist nicht etwa, wie aus dem Druck geschlossen werden könnte, von Herrn Prof. R. FRESENIUS hinzugefügt.

Es schränkt das gegebene Urteil in einer Weise ein, daſs dasselbe in dieser Form wohl nur einen ganz unerfahrenen und unaufmerksamen oder — einen sehr geschäftsgewandten Empfänger zu befriedigen vermag.

Wie ich mit Genugthuung wahrnehme, daſs Herr Prof. R. Fresenius seine „unwahre“ Behauptung, die Bombay-Macis sei unserseits „übersehen“, selbst (S. 205) korrigiert und richtig stellt, so berichtige ich mit demselben Gefühl die Annahme des Herrn Prof. R. Fresenius, daſs der mit „F.“ gezeichnete Artikel der *Chemikerzeitung* Nr. 31 von mir herrühren müsse, dahin, daſs dies nicht der Fall und daſs ich auch den Verfasser desselben nicht kenne. Der „Mangel an Wohlwollen“ bei Behandlung der Sache, welcher nach der Randbemerkung auf S. 202 durch jene Annahme erklärt wird, ist mir somit unverschuldet zu Teil geworden.

Im übrigen bedauere ich, trotz der „Entgegnung“ des Herrn Prof. R. Fresenius, von den zu seinem Gutachten meinerseits gemachten Bemerkungen nichts zurücknehmen zu können und darf ich ihm zum Schluſs versichern, daſs nach einer Anzahl mir gewordener Zuschriften namhafter Kollegen — ich nenne ihm u. a. Elsner, Kayser, Dietzsch, Skalweit etc. — meine Ansicht über die Bezeichnung „rein gemahlen“ (mit Bezug auf den vorliegenden Fall) gebilligt, dagegen die, daſs „ein Gemenge von Bombay- und Molukken-Macis als **rein gemahlene** Macis verkauft werden dürfe“ (Gutachten des Herrn Prof. R. Fresenius, *Repertorium.* Nr. 6. S. 93), als nicht annehmbar bezeichnet wird.

Braunschweig, April 1887. R. Frühling.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Beiträge zur Beurteilung und experimentellen Prüfung der Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser, von Leopold Spiegel. Die von Wagner angegebene Chromoxydmethode gab keine befriedigenden Resultate bei den kleinen Nitratmengen, welche in der Wasseranalyse in Betracht kommen. Der Grund mag in dem notwendig werdenden groſsen Überschusse an Natriumkarbonat liegen, welcher der Einwirkung des Nitrats auf das Chromoxyd hinderlich ist.

Von den Methoden, welche auf Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd beruhen, hat die Schulze-Tiemannsche Methode die meiste Beachtung zu beanspruchen. Jedoch erhält man bei Befolgung der von Tiemann angegebenen Bedingungen durchaus nicht ganz übereinstimmende Resultate. Es fallen die letzteren bald zu niedrig, bald — namentlich bei geringerem Gehalte an Nitrat — zu hoch aus. Die Fehlerquelle aufzudecken, war das nächste Ziel der Versuche, welche ergaben, daſs zur Erlangung richtiger Resultate die Spitze der Gasentwickelungsröhre tief unter dem Niveau der als Sperrflüssigkeit die-

nenden (womöglich 20prozentigen) Natronlauge in das Meſsrohr eintauchen müsse, daſs ferner ausgekochte Eisenchlorürlösung und Salzsäure anzuwenden seien, und schlieſslich, daſs das Stickoxyd, welches gegen das Ende der Operation im Kolben noch verbleibt und durch bloſses Erhitzen nicht auszutreiben ist, durch einen Kohlensäurestrom in die Meſsröhre getrieben wird. Bei Befolgung dieser Vorsichtsmaſsregeln wurden bis 99,8 p. z. der angewandten Salpetersäure wieder gefunden.

Von den Methoden der Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak erschien die Harcourt-Siewertsche, nach der Vorschrift Koenigs (*Nahrungsmittel.* **2.** 669) auszuführende Methode die geeignetste zu sein. Eine Prüfung derselben stellte aber fest, daſs der Ausfall der Ergebnisse von mancherlei Zufällen abhängig ist. Man erhält zwar bei Anwendung reiner Salpeterlösungen gute Resultate, wenn man etwa 2 Stunden lang im Sandbade erwärmt; es konnte dann auch das vorgeschriebene Hinzufügen von Alkohol unterbleiben; dagegen lieſs sich beim Erhitzen über einer Flamme, auch wenn Alkohol zugefügt wurde, das Übersteigen von etwas Kalilauge nicht vermeiden, selbst wenn man den von Koenig beschriebenen Apparat benutzt. Auch die Gegenwart organischer Substanzen ist mitunter störend.

Mit der Indigotitrierung nach Marx-Trommsdorf gelingt es bei einiger Übung leicht, gut übereinstimmende Resultate zu erhalten, wenn eine Salpeterlösung der Untersuchung unterworfen wird, welche nahezu dieselbe Konzentration besitzt, wie die zur Titerstellung benutzte. In bezug auf die gleiche Konzentration ist auch die Modifikation der Indigotitrierung nach Mayrhofer berechtigt. Dagegen hat dieselbe den Fehler, daſs sie mit zu geringen Mengen arbeitet, wodurch die geringsten Zufälligkeiten oft einen bedeutenden Einfluſs ausüben. So kann z. B. schon durch eine geringe Zunahme der angewandten konzentrierten Schwefelsäure an Wasser, welches aus der Luft angezogen wird, eine Differenz in den Resultaten erzeugt werden, wie dies zahlreiche Versuche darthaten, was bei dem Verfahren von Marx-Trommsdorf nicht der Fall ist. Organische Stoffe sind bei sämtlichen, auf Oxydation des Indigo beruhenden Methoden von groſsem Einflusse; auch teilen die letzteren mit andern Verfahren die Eigenschaft, zugleich salpetrige Säure mit anzugeben. Nach den angestellten Versuchen sind die durch äquivalente Mengen von Nitraten und Nitriten entfärbten Indigomengen vollkommen gleich. Als äquivalente Mengen sind hier solche zu verstehen, welche das gleiche Quantum Sauerstoff, unter Voraussetzung der Reduktion zu Stickstoffoxyd, abgeben.

Auf die Blaufärbung des Diphenylamins in einer Lösung konzentrierter Schwefelsäure durch Salpetersäure läſst sich eine kolorimetrische Bestimmung derselben gründen. Kopp hat diese Reaktion bereits für die Untersuchung der rohen Schwefelsäure auf Nitroprodukte vorgeschlagen. Er versetzt 1 ccm der zu untersuchenden Säure und 1 ccm Schwefelsäure von bekanntem Salpetersäuregehalte mit einem Überschusse des Reagens (0,1 g Diphenylamin in einem Liter reiner Schwefelsäure)

und verdünnt die stärkere blaue Lösung mit reiner Schwefelsäure, bis die Färbungen gleich sind.

Der Anwendung für die Wasseruntersuchung schien sich die Schwierigkeit in den Weg zu stellen, daſs die schwefelsaure Lösung des Diphenylamins, resp. die in dieser durch Salpetersäure bewirkte Blaufärbung, sich schon mit geringen Mengen von Wasser zersetzt. Es muſste deshalb vor allen Dingen festgestellt werden, welchen Wasserzusatz die Lösung verträgt; es ergab sich, daſs der zehnte Teil des Volumens der Lösung an Wasser zugefügt werden kann, ohne daſs Zersetzung eintritt. Die entstehenden Färbungen lassen sich sehr schön abstufen; es gelang festzustellen, daſs die doppelte Menge einer Salpeterlösung genau dieselbe Farbenintensität hervorruft, wie die einfache Menge einer doppelt so konzentrierten, ferner beispielsweise 0,1 ccm einer Lösung mit 30 mg N_2O_5 und 0,1 ccm einer solchen mit 40 mg im Liter zusammen dieselbe Färbung hervorbrachten, wie 0,1 ccm einer Lösung mit 70 mg N_2O_5 im Liter.

Bei Ausführung der kolorimetrischen Methode wurden nun eine Anzahl Lösungen mit 100, 90, 80 etc. bis 10, dann mit 9, 8, 7 etc bis 1 mg N_2O_5 im Liter hergestellt. Da nur geringe Mengen nötig sind, so ist die Arbeit, wenn man von einer 1 mg im ccm enthaltenden Lösung ausgeht, eine ganz unbedeutende. Dann bringt man in eine Anzahl kleiner kolorimetrischer Röhrchen, die in einem Stativ auf einer Milchglasplatte ruhen, je 2 ccm der Koppschen Lösung von Diphenylamin in reiner Schwefelsäure, ferner je 0,1 ccm einerseits von dem zu untersuchenden Wasser, anderseits von einigen jener Probelösungen mit bekanntem N_2O_5-Gehalte. Der ungefähre Gehalt an N_2O_5 wird schnell gefunden und konnte derselbe mit Hilfe der schwachen Lösungen bis auf 1 mg im Liter ziemlich genau bestimmt werden.

Organische Substanzen zeigten sich ohne Einfluſs auf den Grad der Färbung. Dagegen rufen einigermaſsen erhebliche Mengen von Eisenoxyd ihrerseits ebenfalls eine beträchtliche Blaufärbung hervor. Deshalb ist es geraten, eisenhaltiges Wasser, namentlich wenn es sehr wenig Salpetersäure enthält und infolgedessen eingedampft werden muſs, mit etwas Natronlauge zu erwärmen, zu filtrieren und dann wieder auf das ursprüngliche oder ein entsprechend verringertes Volumen zu bringen. Diese Methode gestattet eine ziemlich genaue Schätzung der Salpetersäure im Wasser.

Als Gesamtresultat der geschilderten Versuche ergibt sich für die praktische Anwendung, daſs die Schulze-Tiemannsche Methode mit den vorgeschlagenen Modifikationen für ganz genaue Bestimmungen einzig und allein brauchbar ist, und daſs für annähernd genaue Bestimmungen das Diphenylaminverfahren ausreichen würde. Die Indigotitrierung nach Marx-Trommsdorf unter den oben angegebenen Bedingungen oder die Reduktion zu Ammoniak nach Harcourt unter geeigneten Vorsichtsmaſsregeln dürften bei Anwesenheit geringer Mengen von organischen Stoffen ebenfalls anzuwenden sein. (Hyg. Inst. d. Univ. Berlin. Febr. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 363.)

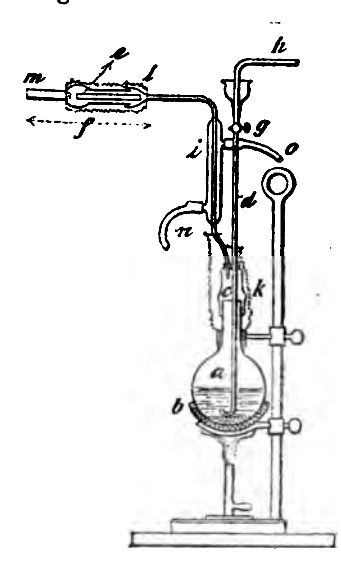
Beiträge zur Frage der gewichtsanalytischen Bestimmung des Invertzuckers, von H. Bodenbender und R. Scheller. Verff. zeigen, daſs die Zeit, welche vom Beginne des Erhitzens bis zum Eintritte des Siedens der mit der Invertzuckerlösung gemischten Fehlingschen Lösung verstreicht, von Einfluſs auf die Reduktion des Kupfers ist. Die Versuche wurden mit reinem Rohrzucker angestellt und nach dem Eintritte des Siedens die Lösung genau 2 Minuten lang im Sieden erhalten, trotzdem ergab sich je nach der Dauer des Vorwärmens ein scheinbarer Gehalt an Invertzucker von 0,04—0,10 p. z. Konstantere Resultate erhält man, wenn man die Zucker- und die Fehlingsche Lösung jede für sich bis zum Siedepunkte erhitzt und dann nach Vereinigung derselben noch 2 Minuten in der Siedehitze erhält. Ein beschleunigtes Abkühlen der Lösung nach vollendeter Reaktion durch Eintauchen in Kühlwasser ist notwendig, da sich ohne dasselbe nachträglich noch variierende Mengen Kupferoxydul abscheiden. Die möglichste Beseitigung der Fehlerquellen bei Beibehaltung der Fehlingschen Lösung erreicht man durch eine doppelte Kupferbestimmung vor und nach der Zerstörung des Invertzuckers. Letztere wird durch Kochen mit Alkali erzielt. Man verfährt folgendermaſsen:

Von dem zur Bereitung der Fehlingschen Lösung erforderlichen Ätzkali werden 40 g mit 175 g Seignettesalz zu 400 ccm, 20 g zu 100 ccm gelöst. 1. 10 g (50 ccm) des zu untersuchenden, mit Bleiessig geklärten Zuckers werden im ersten Falle bis zum Kochen erhitzt, in die Lösung 50 ccm Fehlingsche Lösung (zusammengesetzt aus 25 ccm Kupferlösung + 20 ccm der alkalihaltigen Seignettesalzlösung + 5 ccm der Kalilauge), die gleichfalls zum Sieden erhitzt ist, eingetragen und genau 2 Minuten gekocht. 2. 10 g (50 ccm) des geklärten Zuckers werden im zweiten Falle mit 5 ccm der obigen Kalilauge 10 Minuten gekocht, dann 25 ccm Kupferlösung + 20 ccm der alkalihaltigen Seignettesalzlösung eingetragen und wieder 2 Minuten im Kochen erhalten; die sub 2 erhaltene Kupfermenge wird von der sich sub 1 ergebenden abgezogen und die Differenz auf Invertzucker berechnet.

Da sich gezeigt hat, daſs eine genaue Bestimmung kleiner Invertzuckermengen neben Saccharose mittels der Fehlingschen Lösung nicht möglich ist, so schlagen die Verff. daher das Soldainische Reagens vor. Dasselbe ist eine Lösung von basisch kohlensaurem Kupferoxyd in einer solchen von doppeltkohlensaurem Kali. Zur Darstellung löst man 40 g Kupfervitriol, fällt das Kupfer mittels einer Lösung von 40 g kristallisiertem kohlensauren Natron aus, filtriert den Niederschlag ab und wäscht aus, bis im Filter keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Das basisch kohlensaure Kupfer wird dann in eine konzentrierte heiſse Lösung von 416 g doppeltkohlensaurem Kali in einzelnen Portionen eingetragen, 10 Minuten auf dem Dampfbade digeriert, dann die gesamte Flüssigkeit in einen 2 Literkolben gespült, auf das Volumen 1400 ccm gebracht und 2 Stunden unter öfterem Umschwenken auf dem Dampfbade am Rückfluſskühler erhitzt. Das vom ungelösten, kohlensauren Kupfer abfiltrierte Reagens besitzt beim

Einhalten dieser Vorschriften eine Konzentration von 40° Brix (1,18 sp. G.). Zur Ausführung der Invertzuckerbestimmung werden 100—150 ccm des SOLDAINIschen Reagens in einem ERLENMEYERschen Kolben über einem BUNSENschen Brenner (indem man nach HERZFELDS Angabe eine kreisrund ausgeschnittene Asbestpappe zum Schutze der Kolbenwände vor Überhitzung unterlegt) zum Sieden erhitzt und etwa 5 Minuten darin unterhalten, dann läfst man vorsichtig, um das Überkochen des Reagens zu vermeiden, aus einer Pipette das zu untersuchende Quantum invertzuckerhaltiger Lösung zufliefsen, wartet das erneute Eintreten des Siedens ab, läfst noch 4—5 Minuten kochen, kühlt schnell ab und filtriert in bekannter Weise über ein SOXHLETsches Filter. 50 mg Invertzucker scheiden eine 141 mg Kupfer entsprechende Menge von Kupferoxydul aus der SOLDAINIschen Lösung ab. Die Vorzüge des SOLDAINIschen Reagens bestehen in folgendem: Es bleibt bei längerem Kochen für sich unverändert, d. h. scheidet kein Kupferoxydul aus. Seine Empfindlichkeit gegen Invertzucker ist eine aufserordentlich grofse. Chemisch reiner Zucker wirkt erst nach 6—7 Minuten langem Kochen auf freier Flamme. Er besitzt eine weit gröfsere Haltbarkeit als die FEHLINGsche Lösung. (*Ztschr. d. Ver. f. R.-Z.-Ind.* 138—52. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 367.)

Kohlenstoffbestimmung im Eisen, von FINKENER. Den ursprünglich von MULDER konstruierten Ullgreen-Apparat hat FINKENER in der Weise umgeändert, dafs alle Kautschukverbindungen und Stopfen vermieden sind und sämtliche Verschlüsse durch genau eingeschliffene Röhren erzielt werden, wodurch der Apparat sehr leicht die gröfste Dichtigkeit erhält.



Ein weiterer Vorteil liegt ferner darin, dafs die Kohlensäure auf ihrem Wege zum Kaliapparate nirgends mit konzentrierter H_2SO_4 zusammenkommt, wodurch bekanntlich geringe Mengen von CO_2 zurückgehalten werden. Die aus dem Apparate etwa entweichenden Dämpfe von H_2SO_4 werden in dem aufgesetzten Kühler vollständig kondensiert und fliefsen zurück, während das Wasser durch eine Schicht P_2O_5, welche man in ein dünnes Röhrchen eingefüllt hat, vollständig absorbiert wird. Dieses Röhrchen *e* kann in das gröfsere Rohr *f* eingelegt und die Mündung des letzteren noch mit etwas Wolle lose verschlossen werden. — Den Kolben *a* versieht man mit der nötigen Menge Chromsäure und Schwefelsäure, welche man durch das Hahntrichterrohr *d* einfliefsen oder auch

durch kohlensäurefreie Luft bei etwaiger Verstopfung durch das Rohr *h* nachdrücken läſst. Der Kolben selbst steht auf einem gebogenen Drahtnetze, auf welchem noch zur Verteilung der Wärme eine dünne Schicht Asbest *b* liegt. Der Hahn *g* wird geschlossen, wenn der Strom von kohlensäurefreier Luft auf kurze Zeit unterbrochen werden muſs.

Die Zusammensetzung des Apparates geschieht wie folgt:

Der ausgeschiedene Kohlenstoff wird in den Kolben *a* gebracht, hierauf wird der eingeschliffene Helm *c* gesetzt und in diesen der Kühler *i* (mit Wasserzufluſsrohr *n* und Abfluſsrohr *o*) und das Hahntrichterrohr *d*, die ebenfalls eingeschliffen sind und durch Spiralfedern *k* fest auf den Helm gedrückt werden. Das mit P_2O_5 gefüllte Röhrchen *e* wird nun in das gröſsere Rohr *f* gelegt und dieses mit Federn *l* an den Kühler dicht angeschlossen. Man läſst nun die Säuren einflieſsen und operiert wie früher angegeben. Das Rohrende *m* ist mit dem Kaliapparate verbunden. (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 1887. 121.)

2. Nahrungs- und Genuſsmittel.

Untersuchungsmethode für Teerfarbstoffe in Weinen, Likören, gefärbten Zuckerwaren etc., von P. N. Arata. 50—100 ccm des verdächtigen Weins läſst man 10 Minuten mit 5—10 ccm einer 10prozentigen Lösung von Kaliumbisulfat und 3 oder 4 Fäden weiſser Wolle[1] in einer Porzellanschale oder einem Becherglase kochen. Statt des Bisulfats kann man auch Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure oder Weinsäure anwenden; die Fixierung des Farbstoffs soll jedoch am besten bei Gegenwart von Kaliumbisulfat erfolgen.

Die Wolle wird nach dieser Behandlung herausgenommen, mit Wasser ausgewaschen und mit wässerigem Ammoniak behandelt.

Enthält der Wein Teerfarbstoffe oder eine Diazoverbindung, so nimmt die Wolle nach dem Kochen mit dem Bisulfat eine intensiver rote Farbe an, als sie bei reinen Weinen eintritt, und nach der Behandlung mit Ammoniak verwandelt sich dieselbe nicht in ein schmutziges grünliches Weiſs, sondern bleibt entweder beständig rot, oder nimmt schlieſslich eine gelbliche Färbung an, welche nach abermaliger Behandlung mit Wasser und dem Auswaschen des Ammoniaks wieder das ursprüngliche Rot hervortreten läſst.

Will man jetzt die Natur des fremden Farbstoffs ermitteln, so wäscht man zunächst die Wolle mit verdünnter Weinsäure, um die Weinfarbstoffe gänzlich zu entfernen, und preſst dieselbe zwischen Filtrierpapier ab.

Hierauf bringt man die Wolle in ein Reagensglas und tröpfelt konzentrierte Schwefelsäure darauf. Dabei sieht man meistens schon die charakteristischen Reaktionen der verschiedenen Diazoverbindungen deutlich auftreten; zuweilen behält jedoch die Farbe ein schmutziges Grün und man ist genötigt, den Farbstoff von der Wolle zu trennen. Zu diesem Zweck gieſst man so viel konzentrierte Schwefelsäure auf

[1] Die Wolle muſs vorher mit Kalilauge oder Natronlauge behandelt und darauf gut ausgewaschen werden.

die Wolle, daſs dieselbe vollständig damit bedeckt wird, drückt mit einem Glasstab das Ganze gehörig durch und läſst 5—10 Minuten stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 10 ccm, nimmt die Wolle heraus und übersättigt die schwefelsaure Farblösung mit Ammoniak.

Nach dem Erkalten übergieſst man mit 5—10 ccm reinem Amylalkohol und um ein besseres Absitzen zu erzielen mit ein paar Tropfen Äthylalkohol. Nach gehörigem Schütteln hebert man die alkoholische Lösung ab, filtriert, bringt zur Trockne und behandelt den roten Rückstand mit ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure.

Je nach der Natur des Farbstoffs erhält man dabei eine andre Reaktion.

Ponceau R—2R—3R—Sγ2S gibt ein gelbliches Rot mit karminroten Streifen.

Ponceau Gγ, das Tropäolin O gibt gelb oder orangegelb.

Biebrichrot gibt Grünfärbung.

Bordeauxrot γ, das Croceïn gibt blaue Färbung.

Tropäolin 3Oγ gibt Violett.

Der Amylalkohol muſs zum glatten Gelingen der Reaktionen vollständig entfernt sein; in einzelnen Fällen empfiehlt es sich aber auch, den Amylalkohol nach der Filtration mit Wasser auszuschütteln. Letzteres entzieht hierbei sämtlichen Farbstoff dem Amylalkohol und man erhält eine reinere wässerige Lösung, welche man wieder zur Trockne bringt und damit wie oben verfährt.

Die nach beschriebener Methode gefärbten Wollfäden können auch zu andern Versuchen dienen, um z. B. ihr Verhalten gegen Alkalien, Säuren und verschiedene andre Reagenzien zu studieren.

Handelt es sich beispielsweise um Diazo-Derivate, so lassen sich sehr schön die Entfärbungen damit beobachten, welche Zinkstaub in alkalischer Lösung oder Zinnchlorür in Salzsäure hervorbringen. (*Gaz. chim. ital.* Palermo. 1887. 48.)

6. Physiologie.

Über Antifebrin, von A. Schneider. Als Identitätsreaktion des Antifebrins gibt Yvon (*Journal de Pharm. et de Chim.* 1887. 20) an, dasselbe mit Quecksilberoxydulnitrat gelinde zu erhitzen, wodurch ein in Alkohol mit grüner Farbe löslicher Körper entsteht. Auf die Anwesenheit von unzersetztem Anilinacetat in dem Handelspräparate prüft er mit Hilfe bekannter Anilinreaktionen.

Die Reaktion mit Quecksilberoxydulnitrat empfiehlt er auch zum Nachweis des Antifebrins im Harn nach innerlichem Gebrauche dieses Fiebermittels. Er läſst den Harn mit Chloroform ausschütteln und den Verdunstungsrückstand in obiger Weise prüfen, sagt jedoch selbst am Schluſs (a. a. O. Seite 23): „... on obtient la coloration verte du moins avec l'urine dans laquelle on a fait dissoudre des traces d'acetanilide.“

Cahn und Hepp haben (*Berl. klinische Wochenschr.* 1887. 28)

auf folgende Weise im Harn nach Antifebringebrauch dasselbe aufgefunden. Der Harn wurde eingeengt, mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherportionen mit verdünnter Natronlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, und der Äther verdunstet. Es blieben nach dem Verdunsten Kristalle zurück, die in heißem Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle entfärbt, beim Erkalten in feinen Plättchen sich ausscheidend, durch ihr Aussehen, Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien, durch die Schmelzpunktbestimmung (113°) und dadurch als Antifebrin identifiziert wurden, daſs sie mit Schwefelsäure im Rohr auf 120° erhitzt unter Freiwerden von Essigsäure sich zersetzten und Anilinsulfat lieferten.

Da nach SCHMIEDEBERGS Versuchen dem Organismus zugeführtes Anilin denselben vollständig als gepaarte Schwefelsäure (Amidophenolschwefelsäure) verläſst, so haben CAHN und HEPP (a. a. O.) vor, während und nach der Darreichung von Antifebrin die gepaarte und präformierte Schwefelsäure im Harn nach BAUMANNS Methode (*Pharm. Centralh.* **19**. 138, **21**. 489) bestimmt. Aus den in Tabellenform gegebenen Resultaten erhellt, daſs erst bei mittleren Dosen (täglich viermal 0,5 g Antifebrin) das Verhältnis der gepaarten Schwefelsäure zur präformierten steigt, jedoch selbst bei mehrtägigem Fortgebrauch nicht wesentlich gröſser wird.

CAHN und HEPP glauben durch die vorstehend angegebenen Versuche nachgewiesen zu haben, daſs das Antifebrin zu einem Teile den Organismus unverändert verläſst, zu einem andren Teile beim Durchgang durch den Körper gespalten und als Anilinverbindung ausgeschieden wird.

CAHN und HEPP haben ferner einige dem Antifebrin (Acetanilid) chemisch ähnlich zusammengesetzte Körper auf ihre Temperatur herabsetzende Wirkung geprüft und gefunden, daſs dem Antifebrin in der Wirkung das Benzanilid am nächsten steht,

Von Benzanilid ($C_6H_5NH . C_6H_5CO$) sind etwa doppelt so groſse Dosen nötig wie von Antifebrin, um denselben Effekt zu erzielen, beim Nachlassen der Wirkung steigt jedoch die Temperatur etwas langsamer an.

Das Salicylanilid ($C_6H_5NH . C_6H_4(OH)CO$ ist in Alkalien leicht löslich, hat aber nur geringe fieberwidrige Kraft.

Das a-Acetonaphtylamid ($C_{10}H_7NH . CH_3CO$) erwies sich in Dosen von 2,0 g bei Kaninchen ungiftig, bei fiebernden Menschen war eine Herabsetzung der Temperatur durch dasselbe nicht zu bemerken.

Acetotoluid ($C_6H_4CH_3NH . CH_3CO$), von dem sowohl die Ortho- wie die Paraverbindung versucht wurden, war viel schwächer wirksam als das Acetanilid; die Orthoverbindung wurde zudem schlecht vertragen.

Methylacetanilid ($C_6H_5N(CH_3). CH_3CO$) und Äthylacetanilid ($C_6H_5N (C_2H_5). CH_3CO$) sind für den Gebrauch am Menschen verwerflich; schon mittlere Dosen töten Kaninchen schnell unter heftigen Krämpfen.

Letzterwähnte Stoffe wurden in das Bereich der Versuche ge-

zogen, weil die Erfahrung gelehrt hat, dafs z. B. beim Kairin, Antipyrin und Thallin in den Alkylgruppen eine wesentliche Ursache ihrer Wirkung liegt.

CAHN und HEPP müssen nach alledem das Antifebrin als den geeignetsten Repräsentanten dieser Gruppe von Fiebermitteln halten, da es als ein sicheres und starkes, von unangenehmen Nebenwirkungen relativ freies, schon in kleinen Dosen wirksames Febrifugum zu bezeichnen ist und aufserdem den grofsen Vorzug besitzt, billig zu sein, so dafs es in der Hospital- und Armenpraxis ganz besondere Berücksichtigung verdient.

POINCARÉ führt unter einer Reihe von Teerfarbstoffen und zu deren Darstellung dienenden aromatischen Verbindungen, welche er durch Tierversuche als tödlich wirkend fand, auch Acetanilid auf (*Medic. chir. Rundschau.* 1887. 147).

Als Formel für die Anwendung des Antifebrins empfiehlt LANGAARD (*Therapeut. Monatshefte.* 1887. 22) für Erwachsene:

Antifebrini 2,0
Sacchari albi
Gummi Arabici ana 1,0
Aquae q. s. ut fiant pilulae No. 20
Consperge Talco.
Signa: 3—5 Pillen zu nehmen.

Als sonstige Anwendungsweisen werden angegeben: Die Darreichung in Oblaten, als Schüttelmixtur — mit Wasser angerieben, was wohl richtiger mit Sirup oder Gummischleim geschieht —, als wässerig-alkoholische Lösung in Wein, Kognak. Auf die eingangs beschriebene Reaktion des Antifebrins, sowie den Nachweis des Antifebrins in dem nach seinem Gebrauch gesammelten Harn zurückkommend, bemerkt der Schreiber dieser Zeilen, dafs es ihm nicht gelungen ist, aus Antifebrinharn Antifebrin zu isolieren. Antifebrin läfst sich aus wässerigen angesäuerten oder alkalisch gemachten Lösungen mit Äther oder Chloroform leicht ausschütteln, nach dem Verdunsten der Äther- oder Chloroformlösung hinterbleibt das Antifebrin in schönen Kristallen. Aus Antifebrinharn gelang es weder direkt noch nach dem Einengen durch Ausschütteln mit Äther oder Chloroform im Rückstand jener Lösungen Antifebrin nachzuweisen. Die Rückstände bildeten gelb bis braun gefärbte Massen, die mit Quecksilberoxydulnitrat nach YVONS Angabe geprüft, keine grüne Färbung, noch grüne Lösung mit Alkohol gaben, selbst nicht nachdem der braungefärbten mit Chloroform ausgeschüttelten Masse Antifebrin zugesetzt und durch Lösen des Ganzen in Alkohol und Verdampfen des Alkohols einverleibt worden war. Die von YVON angegebene Reaktion tritt mit Antifebrin direkt sehr prompt und schön ein — Überhitzen ist streng zu vermeiden, es darf nur gelinde erwärmt werden — und nebenbei ist deutlich ein bittermandelartiger Geruch zu konstatieren, wovon YVON nichts erwähnt. Dafs aber die aus Harn ausgeschüttelten färbenden Stoffe selbst nach dem Zusatz von Antifebrin zu denselben im stande sind, die auftretende grüne Färbung völlig zu verdecken, ist durch

vorstehendes erwiesen. Es ist dieses besonders in Hinsicht auf den von Yvon gethanen Ausspruch (s. oben und *Journal de Pharm. et de Chim.* 1887. 23) erwähnenswert.

Eine andre bekannte Reaktion (*Journ. de Pharm. d'Alsace Lorraine.* 1887. 43), die sämtlichen Aniliden zukommt, nämlich beim Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge gespalten zu werden, worauf sich aus dem Destillat oder durch direktes Ausschütteln mit Äther oder Chloroform Anilin isolieren läfst, während die restierende Flüssigkeit die betreffende Säure enthält, die alsdann in bekannter Weise nachgewiesen werden kann, liefs bei vorstehenden Versuchen mit Antifebrinharn auch im Stich.

Verfasser glaubte diese Mitteilungen schuldig zu sein, um vor Irrtümern zu warnen, die eventuell aus der Anwendung der von Yvon gegebenen Reaktion mit Antifebrinharnen entstehen könnten, ohne in der Lage zu sein, jetzt etwas Positives über den Nachweis, beziehentlich die Gegenwart des Antifebrins in derartigen Untersuchungsobjekten angeben zu können. (*Pharm. Centralh.* 1887. 176).

7. Agrikulturchemie.

Zur Kenntnis der beim Eiweifszerfall entstehenden Phenylamidopropionsäure, von E. Schulze und E. Nägeli. Schon vor längerer Zeit hatte E. Schulze den Nachweis geliefert, dafs bei der Zersetzung von Eiweifsstoffen durch Salzsäure unter andern Produkten auch eine Amidosäure erhalten wird, welche nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als eine Phenylamidopropionsäure angesehen werden mufste, und dafs der gleiche Körper — wahrscheinlich ebenfalls als Produkt der Eiweifszersetzung — in etiolierten Lupinenkeimlingen zu finden war. Die Verfasser hielten es für wahrscheinlich, dafs diese Säure mit der von Erlenmeyer und Lipp synthetisch dargestellten Phenyl-a-amidopropionsäure identisch sei, indessen stimmten die beiden Körper bezüglich einiger Eigenschaften, wie Kristallform und Schmelzpunkt nicht ganz scharf überein, auch erwies sich die aus Lupinenkeimlingen dargestellte Säure als optisch aktiv, während die synthetisch dargestellte optisch unwirksam war; E. Schulze suchte daher in Gemeinschaft mit E. Nägeli einen weiteren Beweis für die Identität dieser beiden Säuren zu erbringen, indem er die aus Lupinenkeimlingen dargestellte Verbindung — entsprechend den Versuchen Erlenmeyers mit der synthetisch dargestellten Säure — in Tyrosin überzuführen versuchte. Die Experimente hatten das erwartete Resultat und lieferten die Bestätigung für die von Schulze früher ausgesprochene Annahme, dafs die aus Lupinenkeimlingen und aus Eiweifsstoffen erhaltene Amidosäure in der That eine optisch aktive Modifikation der Phenyl-a-amidopropionsäure (des Phenylalanins) ist. (*Ztschr. f. physiol. Chem.* **11.** 201. *Naturf.* 1887. 133.)

Schädliche Wirkung des Chilisalpeters, von K. H. Neuffer. Ein gröfserer Brauereibesitzer in Heilbronn kaufte vor 2 Jahren

1000 Ztr. Gerste. Dieselbe stammte von einem gröfseren Gute, welches durch rationellen Landwirtschaftsbetrieb berühmt ist und sich namentlich auch dadurch auszeichnet, dafs es sämtliches zum Verkaufe bestimmte Getreide aufserordentlich sorgfältig putzt (reinigt). Die Körner waren überdies für das Auge ganz normal, auch „griffig". Aber der hinkende Bote kam nur zu bald nach. Der erste Sud lieferte kein brauchbares Bier. Die Gerste wurde nach Hohenheim zur Untersuchung gesandt. Die Antwort lautete: „Die Gerste ist infolge zu grofsen Reichtums an Proteïn untauglich zu Brauzwecken; wahrscheinlich wird auf dem Gute, auf welchem sie gebaut wurde, viel Chilisalpeter verwendet." Die Erkundigung ergab auch, dafs dies der Fall war. Der Brauereibesitzer war genötigt, diese sämtliche Gerste wieder an eine Brennerei zu verkaufen — mit einem Verluste von 2 M. pro 1 Ztr.

Dieser Fall ist weder einzelstehend, noch überraschend. Denn schon ehe man Chilisalpeter zur Düngung verwandte, war die mit Schafpförch gedüngte Gerste bei den Bierbrauern verpönt, um so mehr, wenn die Pförchdüngung eine starke war. Braugerste ist also jedenfalls mit Chilisalper nicht zu düngen. Damit ist aber nicht gesagt, dafs man — geeigneten Boden vorausgesetzt — Chilisalpeter zu andern Kulturpflanzen, wie Hafer, Mais, Futterrunkeln etc. nicht verwenden solle.

Aber der Chilisalpeter pafst nicht für alle Bodenarten. So hat z. B. ein Domänenpächter von 1000 württ. Morgen jahrelange Versuche damit angestellt; er hat ihn oben aufgestreut, eingeeggt, eingeflügt, eingehackt (bei Hackfrüchten), ohne eine Spur von Wirkung zu erzielen. Der Boden ist Schleifsboden, das Verwitterungsprodukt des Angulatensandsteins: des schwarzen Juras. Dagegen wirkten auf demselben Gute Peru-Guano und Knochenmehl, je für sich oder im Gemenge, vortrefflich.

Im grobkörnigen Sandboden ist der Chilisalpeter zu sehr der Gefahr des Auswaschens ausgesetzt. Dagegen wirkt der Chilisalpeter vortrefflich in allen tiefgründigen, kalkreichen Bodenarten. Die nässende und dichtschlämmende Eigenschaft des Chilisalpeters wird hier durch die trocknende und lockernde Eigenschaft des Kalks gemildert. Es gibt eben nicht ein einziges konzentriertes Düngemittel, welches für alle Verhältnisse pafst. (*Chem. Ztg.* 1887. **27.** 399.)

Kleine Mitteilungen.

Milchbezahlung nach Fettgehalt. Die Zentralmolkerei in Hannover beabsichtigt die Bezahlung der Milch nach Fettgehalt in folgender Weise einzuführen: Als Grundpreis für 1 kg entfettet gedachte Milch (Magermilch) wird 2 oder 3 Pf. (nach Lage des Milchverkaufsgeschäfts) angenommen. Für je $^1/_{10}$ Fettprozent überhaupt wird $^1/_5$ Pf. in Rechnung gebracht. Ist z. B. der Grundpreis für eine gewisse Zeit auf 2 Pf. festgestellt und beträgt der Fettgehalt der betreffenden Vollmilch 3,4 p. z., so würden der Genossenschaft für diese Milch für das Kilogramm bezahlt werden 3,4 p. z. $= {}^{3}/_{10} \times {}^1/_5 =$ 6,8 Pf. für das Butterfett; dazu für die entfettet gedachte Milch 2 Pf., ergibt in Summa 8,8 Pf. für das Kilogramm Vollmilch.

Mittel gegen Brandwunden, von Düring. Doppeltkohlensaures Natron wird bei Verbrennungen mit sehr gutem Erfolge angewendet. Man hat es aber nicht sofort zur Hand und Soda (einfach kohlensaures Natron) müſste auch noch erst vor seiner Verwendung gut pulverisiert werden. Verf. empfiehlt ein Mittel, welches in jedem Haushalte vorhanden ist und welches wie kein andres die Schmerzen sofort lindert: Man bestreiche die verbrannte Stelle gehörig mit reinem Öl (nicht Petroleum) und streue darauf Mehl in dicker Lage, das ist alles. Wer dieses Mittel einmal angewendet hat, kann es nicht genug rühmen. Sind Blasen vorhanden, so müssen sie vorher mit einer reinen Nadel aufgestochen und ihres Inhalts entledigt werden; die die Blase bildende Haut darf aber nicht entfernt werden, sondern sie wird vorsichtig ihrer Unterlage aufgedrückt. Kommt es an den Blasenstellen zur Eiterung, so ist, ebenso wie bei tieferen Verbrennungen, um ärztliche Hilfe anzugehen. Denn besonders in letzteren Fällen ist eine exakte antiseptische Wundbehandlung durchzuführen und sind nicht allerlei Quacksalbereien und Volksheilmittel zu versuchen. (*Ind.-Bl.* 1887. 103.)

Zur Darstellung der Oxybuttersäure aus diabetischem Harne, von E. Stadelmann. Bei der Methode, die Oxybuttersäure aus diabetischem Harne nach zuvorigem Ausgären des Zuckers zu erhalten, ist die Gefahr vorhanden, daſs gröſsere Mengen der Ausgärung überlassenen Urins in Fäulnis geraten. Dieser Übelstand wird bedeutend verringert, wenn man die Ausgährung unter Desinfektion vornimmt, was durch Zusatz von 0,2 p. z. Salicylsäure zum Harne erreicht wird. Zur Entfernung des Harnstoffs, der in diabetischem Harne in groſser Menge vorhanden ist und sehr zur Verunreinigung der zu gewinnenden Oxybuttersäure beiträgt, hat Verf. den Urin mit frisch gelöschtem Kalke wiederholt gekocht. Die nach beendigter Ammoniakentwickelung gesammelten Filtrate wurden eingedampft, sodann mit Alkohol extrahiert, der Alkohol abgedampft, mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt.

Nachdem der Äther abdestilliert war, wurde der Rückstand im Wasser aufgenommen, mit kohlensaurem Zink im Wasserbade erwärmt, filtriert und vorsichtig eingedampft.

Aus der noch immer braun gefärbten Masse kristallisierte nun rasch oxybuttersaures Zink. Durch Waschen mit absolutem Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich ist, und nachherige Umkristallisation wurde es gereinigt. Die Ausbeute war sehr ergiebig. Diese Methode hat neben der groſsen Ersparnis an Alkohol und Äther den Vorteil, daſs man zum Schluſs nur mit ganz kleinen Mengen arbeitet, indem durch Anwendung von Calciumhydroxyd auch die Schwefelsäure und Phosphorsäure entfernt werden. (*Zeitschr. f. Biologie.* 1887. **23.** 456. *Chem.-Ztg.* 1887. **9.** 70.)

Zur Diät der Diabetiker. Während man bisher den genannten Kranken ganz besonders auch Kartoffelgenuſs strengstens untersagte und dieselben möglichst mit Kleberbrot und Fleisch zu ernähren suchte, empfiehlt Dujardin-Beaumetz dringend die Kartoffeln, da solche bei ihrem hohen Wassergehalt sehr wenig Stärkemehl enthalten und zu einer quantitativ viel geringeren Zuckerbildung Veranlassung geben sollen, als Kleberbrot. Bretet hat festgestellt, daſs die aus gleichen Gewichtsmengen gekochten Kartoffeln, Kartoffelbrei, gerösteten Kartoffeln, Kleberbrot, gewöhnlichem trockenen und frischen Brot, Brotkrume, Brotkruste, Kleienbrot entstehenden Zuckermengen sich verhalten wie 28:14:52:48:120:100:60:76:71. (*Arch. de Pharm.* 1886. 531. *Arch. d. Pharm.* 1887. 226.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 18. VII. Jahrgang. 7. Mai 1887.

Original-Abhandlungen.

Zur Untersuchung von Abwassern.

Bei der Untersuchung von Abwassern, die mit chemischen Reagenzien gereinigt sind, hat sich vielfach herausgestellt, dafs dieselben nach ihrer Reinigung mehr organische Stoffe in Lösung enthielten als vorher.

J. König in Münster hat zuerst eine Erklärung für diese Erscheinung gegeben[1], dahin lautend, dafs der bei der Reinigung verwendete überschüssige Kalk solche organische Substanz, die vorher im Wasser nur suspendiert war, zu lösen imstande sei. Es ist unzweifelhaft, dafs Ätzkalk manche organische, in Wasser unlösliche Stoffe aufzulösen vermag, und es hat deshalb die Königsche Erklärung sehr viel für sich; indessen ist davon seitens einiger Chemiker ein entschieden zu weitgehender Gebrauch gemacht, um auffällige Resultate, die sich bei der Untersuchung von Abwassern ergeben haben, zu erklären.

Besonders habe ich hier im Auge die Ergebnisse der in der Kampagne 1884/85 angestellten amtlichen Versuche über die Wirksamkeit verschiedener Verfahren etc.[2]; die dazu gehörigen chemischen Untersuchungen sind von Teuchert und Herzfeld ausgeführt, und dieselben haben für die von ihnen gefundene Thatsache, Vermehrung der gelösten organischen Stoffe im gereinigten Wasser, die Königsche Erklärung angezogen.

Nun finde ich aber beispielsweise in der Tabelle I von Teuchert a. a. O.:

[1] *Über die Prinzipien und Grenzen der Reinigung von faulen und fäulnisfähigen Schmutzwassern*, von Prof. Dr. König. Berlin, Springer. 1885. S. 24.

[2] *Die Ergebnisse der in der Campagne 1884/85 angestellten amtlichen Versuche über die Wirksamkeit verschiedener Verfahrungsweisen zur Reinigung der Abflufswasser aus Rohzuckerfabriken.* Magdeburg, C. Baensch jun. 1886. Diese Broschüre ist im Buchhandel nicht zu haben; Auszug siehe bei König: *Die Verunreinigung der Gewässer, deren schädliche Folgen nebst Mitteln zur Reinigung von Schmutzwässern.* Mit dem Ehrenpreis des Königs von Sachsen gekrönte Preisschrift. Berlin, Springer. 1887.

Schmutzwasser von Wendessen. M. W. Nr. 8.

Organische Stoffe, gelöst	427	mg pro Liter
„ „ suspendiert	108	„ „ „
Sa.	535	mg pro Liter.

Dasselbe Wasser gereinigt. M. W. Nr. 9.

Organische Stoffe, gelöst	857	mg pro Liter
Differenz	322	„ „ „

Es sind also im gereinigten Wasser 322 mg organische gelöste Stoffe mehr vorhanden, als die Summe der organischen Substanz im ungereinigten Wasser betrug.

Besonders schroff tritt derselbe Umstand auf Tabelle II von TEUCHERT hervor:

Schmutzwasser von Stöfsen. O. S. Nr. 2.

Organische Stoffe, gelöst	1842	mg pro Liter
„ „ suspendiert	329	„ „ „
Sa.	2171	mg pro Liter.

Dasselbe Wasser gereinigt. O. S. Nr. 3.

Organische Stoffe, gelöst	3814	mg pro Liter
Differenz	1643	„ „ „

Solcher Beispiele lassen sich noch mehrere aus den Resultaten von TEUCHERT anführen, und die Tabellen HERZFELDS enthalten ähnliche Ergebnisse.

Diese Erscheinung läfst sich aber nicht mehr durch die auflösende Wirkung des überschüssigen Kalkes erklären, es müfste sonst angenommen werden, dafs der zur Verwendung gekommene Kalk organische Stoffe enthalten habe, diese Möglichkeit ist aber doch wohl ausgeschlossen. Auch ist nicht anzunehmen, dafs zu den aufser Kalk verwendeten Präparaten organische Zusätze gemacht sind. Die am angeführten Orte gemachten Mitteilungen über die Art der Präparate erwähnen über organische Beimengungen nichts. Es mufs daher eine andre Erklärung gesucht werden.

Etwas mag nun zu den Ergebnissen der Umstand beigetragen haben, dafs die untersuchten Proben des ungereinigten und des gereinigten Wassers sich nicht genau entsprachen; es ist jedenfalls sehr schwierig, solche sich entsprechende Proben zu erhalten, da die Abwässer zu verschieden laufen.

Ferner ist die Bestimmung des Glührückstandes in der Weise, wie sie von den genannten Analytikern ausgeführt ist, eine sehr ungenaue; bei Untersuchung derartiger Wasser darf das Anfeuchten des Glührückstandes mit Ammonkarbonat und nochmaliges Erhitzen nie unterlassen werden.

Diese beiden Gründe können unter Umständen schon hinreichen, um die Differenzen zu erklären, indessen sind letztere teils doch zu grofs. Ich glaube daher, dafs noch eine andre Erscheinung mitgewirkt hat, auf die bisher wohl zu wenig Gewicht gelegt ist. Ich meine hier

die sehr schnelle Zersetzbarkeit von ungereinigtem Abwasser und den dadurch herbeigeführten Verlust an organischer Substanz, wohingegen sich letztere in dem mit Chemikalien behandelten Abwasser bedeutend länger hält, da durch den Kalk etc. die Gärung sistiert wird.

So fand ich beispielsweise bei der Untersuchung von Abwässern:

	Organ. Stoffe Glühverlust mg pro Liter.	Zur Oxydation verbraucht. Sauerstoff mg pro Liter.
Nr. I. am 1. Tage	1030	273
am 2. Tage	942	231
am 3. Tage	665	125

	Organ. Stoffe Glühverlust in mg pro Liter.	
	Ungereinigt. Wasser.	Gereinigtes Wasser.
Nr. II. am 1. Tage	860	655
am 3. Tage	614	648
Nr. III. am 1. Tage	655	645
am 3. Tage	531	595

Aus den angeführten Beispielen unter Nr. II und III ergibt sich, dafs nach der am 1. Tage ausgeführten Analyse die Reinigung ein günstiges Resultat ergeben hatte, während am 3. Tage (d. h. nach 48 Stunden) das Ergebnis umgekehrt war.

Die Untersuchung der Abwässer am 3. Tage wird übrigens ziemlich selten sein; meistens müssen die Wasserproben versandt werden, und es werden dann mindestens 2 Tage vergehen, ehe sie an Ort und Stelle gelangt sind. Und dann ist es noch fraglich, ob die Untersuchung sogleich in Angriff genommen wird. Ich will hier nur noch eine Probe anführen, die am 4. und 12. Tage untersucht ist.

	Organ. Stofte durch Glühverlust bestimmt in mg pro Liter.		
	1. Tag.	4. Tag.	12. Tag.
Nr. IV. Schmutzwasser	930	555	312
Gereinigt. A.	967	898	870
„ B.	925	810	825
„ C.	932	887	855

Bei diesem Versuche habe ich 3 verschiedene Reinigungsmethoden angewandt, um zu zeigen, dafs sich die nach verschiedenen Verfahren gereinigten Abwasser ähnlich verhalten; es ist bei den drei Methoden jedesmal Kalk in geringem Überschusse zur Verwendung gekommen.

Natürlich will ich nicht behaupten, dafs sich alle Abwasser schnell zersetzen, es wird auch solche geben, die sich in ungereinigtem Zustande länger halten. Ich kann selbst ein Beispiel anführen, indem ich zwei Abwasser einander gegenüber stelle. Hier sind die organischen Stoffe nur mit Kaliumpermanganat bestimmt; das genügt aber auch, da die Zersetzung der organischen Substanz mit der Abnahme des zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffs in Zusammenhang steht.

	Zur Oxydation verbrauchter Sauerstoff. Nr. 1.	Nr. 2.
Am 1. Tage	129,3 mg pro Liter	328,3 mg pro Liter.
Am 2. Tage	128,6 mg pro Liter	225,7 mg pro Liter.
Am 3. Tage	124,8 mg pro Liter	131,2 mg pro Liter.
Am 4. Tage	126,7 mg pro Liter	111,3 mg pro Liter.

Genaue Bestimmungen über die Art der organischen Substanz, welche zuerst aus dem Wasser verschwindet, habe ich nicht gemacht; indessen sind die sich rasch und stark zersetzenden Abwasser solche, die viel gelöste Kohlehydrate enthalten. Je reicher die Abwasser an organischen Stoffen sind, je stärker geht die Gärung vor sich, wie aus den von mir angeführten Beispielen auch ersichtlich ist. Die Abwasser, welche mir zur Verfügung standen, sind indes nicht sehr gehaltreich an organischer Substanz.

Es ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dafs die erwähnte Erscheinung bei Abwässern der Zuckerfabriken viel intensiver auftritt, da diese reich an Kohlehydraten sind[3]; und es liegt daher die Annahme sehr nahe, dafs die auffälligen Resultate, die bei den erwähnten Versuchen in der Kampagne 1884/85 erhalten wurden, zum grofsen Teile auf die Gärung der ungereinigten Proben zurückzuführen sind.

Welche Ursache nun aber auch schliefslich das eigentümliche Resultat der Vermehrung der organischen Gesamtsubstanz verschuldet hat, vorhanden ist diese Thatsache, und es wird daher nicht möglich sein, den bei jenen Untersuchungen gefundenen Zahlenwerten grofse Bedeutung beizulegen. Es wäre daher durchaus nötig, die Untersuchungen zu wiederholen und dann die Analysen sofort an Ort und Stelle auszuführen.

Ferner möchte ich bemerken, dafs bei der vergleichenden Prüfung verschiedener Reinigungsmethoden stets Abwasser derselben Zusammensetzung angewendet werden müssen, besonders dann, wenn man aus den gefundenen Zahlen in der Weise Schlüsse ziehen will, wie es in der erwähnten Abhandlung geschehen ist.

So hat z. B. bei dem Vergleich des Müllerschen Verfahrens mit der Reinigung durch Kalk allein das letztere Verfahren durch Teuchert eine ziemlich ungünstige Beurteilung erfahren; wie mir scheint mit Unrecht.

Teuchert berechnet, dafs durch die Anwendung des Müllerschen Präparats 70 p. z. suspendierte Stoffe, darunter 47,4 p. z. organischer Natur entfernt seien, mit Kalk allein aber nur 28,9 p. z. im ganzen, darunter 18,5 p. z. organischer Stoffe. Ich glaube nicht, dafs diese Art prozentischer Berechnung hier am Platze ist. Die beiden Abwasser sind ursprünglich sehr verschieden; das mit dem Müller-

---

[3] In den Tabellen a. a. O. werden allerdings mehrere Schmutzwasser aus Rohzuckerfabriken aufgeführt, die nicht viel organische Stoffe enthalten, indessen sind jene Proben wohl ziemlich spät untersucht und können daher am Tage der Entnahme bedeutend gehaltreicher gewesen sein.

schen Präparat gereinigte Wasser enthielt bedeutend mehr suspendierte Stoffe als das mit Kalk allein behandelte. Es wird mir aber jeder zugeben, daſs es stets ein Leichtes ist, die Hauptmenge der suspendierten Stoffe zu entfernen (eine gröſsere Menge von suspendierter Substanz erleichtert sogar die Klärung), es kommt namentlich darauf an, die letzten Reste derselben fortzubringen. Wenn man nun die zurückgebliebenen suspendierten Stoffe in Betracht zieht, so ist jedenfalls das mit Kalk allein behandelte Wasser das beste.

	Supendierte Stoffe.		
	Anorganische.	Organische.	Gesamt.
Abwasser, gereinigt nach MÜLLER	113 mg	56 mg	170 mg
Abwasser, gereinigt mit Kalk allein	67 mg	42 mg	110 mg

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, sind mit Kalk allein die suspendierten Stoffe gründlicher entfernt als mit Präparat, und dennoch sagt TEUCHERT a. a. O. S. 20 über das mit Kalk behandelte Wasser: „die zurückbleibenden suspendierten Stoffe würden bei der Alkalinität des Wassers zu weiterer Zersetzung und Verunreinigung des Wassers Veranlassung geben.“ Hiernach muſs TEUCHERT die 110 mg in dem einen Wasser für schlimmer halten als 170 mg in dem andren.

Es ist übrigens mit Bestimmtheit anzunehmen, daſs bei der Probeentnahme die Proben frei von suspendierten Stoffen gewesen sind[4], letztere haben sich jedenfalls erst nachher durch Ausscheidung von kohlensaurem Kalk gebildet; eine Erscheinung, die bekanntlich bei allen Abwassern eintritt, zu deren Reinigung Kalk im Überschuſs angewendet ist.

Wie ich schon erwähnte, waren die Abwasser, welche mir zur Verfügung standen, nicht besonders gehaltreich an gelösten organischen Stoffen. Es würde nun von groſsem Werte für die Abwasserfrage sein, wenn die von mir gemachten Versuche auch mit andern, an organischen Stoffen reicheren Abwassern angestellt würden. Denn wenn eine so schnelle Zersetzbarkeit bei vielen Abwassern eintritt, so ist es durchaus nötig, daſs bei vergleichenden Untersuchungen, und solche werden voraussichtlich in der nächsten Zeit vielfach stattfinden, Rücksicht auf die genannte Erscheinung genommen wird.

Salzuflen. H. SCHREIB.

Neues aus der Litteratur.

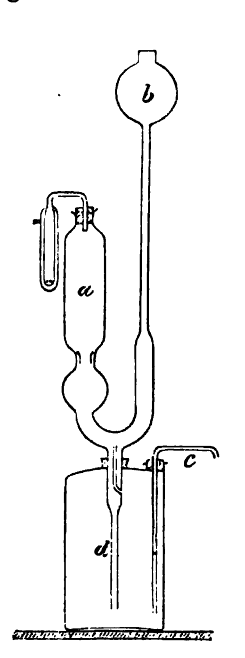
1. Allgemeine technische Analyse.

Einige konstante Gasentwickelungsapparate, von CHR. STEENBUCH. Das Prinzip der verschiedenen konstanten Gasentwickelungsapparate ist meistens dasselbe und besteht darin, daſs die Säure durch die entwickelte Luftart, wenn diese nicht ausströmen kann, in einen andern Behälter übergetrieben wird, und erst wieder zurückflieſst, wenn

[4] Es geht das auch aus den Mitteilungen der Kommission a. a. O. hervor.

man dem Gas einen Ausweg schafft. Die meisten dieser Apparate leiden indessen an dem Übelstande, dafs die Säure, die teilweise verbraucht ist, auch spezifisch schwerer geworden ist, und daher die Berührung der frischen Säure mit den Stoffen hemmt. Dies wird durch den untenstehenden Apparat vermieden.

Derselbe besteht aus einem Behälter *a* von ca. 18 cm Höhe und 5 cm Durchmesser. Unten ist dieser ein wenig eingezogen; in der verengten Öffnung ist ein kleiner Siebboden, und zwar eine durchlöcherte Glasplatte angebracht. Das Material zur Gasentwickelung (Marmor, Zink, Schwefeleisen oder Braunstein) wird in den Behälter *a* gebracht. Unter diesem befindet sich eine kugelförmige Erweiterung, welche als Reservoir für das Gas dienen soll, welches nach Verschliefsen der Ausströmungsöffnung entwickelt wird; durch ein 2 cm weites, U-förmiges Rohr wird die Kugel mit einem 1 cm weiten Rohr, welches oben zu einer Kugel von 8 cm Durchmesser erweitert ist, verbunden.



Das gebogene 2 cm weite Rohr ist unten in ein 1,5 cm weites Rohr von ca. 7 cm Länge fortgesetzt, dem eine schmälere Glasröhre *d* angeblasen ist. In ersteres ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, ein kleines Glasrohr von 2—3 mm innerer Weite luftdicht eingeschmolzen, welches den oberen Teil einer WOULFFschen Flasche von ca. 2 Liter Inhalt mit dem darin angebrachten Apparate verbindet.

Mittels eines durchbohrten Stopfens wird im Behälter *a* eine Wasch- oder Trockenvorrichtung von der in der Figur ersichtlichen Form angebracht, wodurch ein Zurücksteigen der darin enthaltenen Flüssigkeit vermieden wird, indem der innere Behälter hinlänglich grofs ist, um die ganze Flüssigkeit aufzunehmen.

Durch einen mit Klemmschraube versehenen Kautschukschlauch läfst sich die Gasentwickelung regulieren oder abstellen.

In dem andren Tubulus der WOULFFschen Flasche wird ein zweifach gebogenes Glasrohr angebracht, dessen einer Schenkel bis auf den Boden der Flasche geht, während das andre Ende mit einem Kautschukschlauch nebst Glasstopfen geschlossen wird. Die Säure wird durch *b* hineingegossen, wodurch die WOULFFsche Flasche sich anfüllt, während die darin befindliche Luft durch das kleine eingeschmolzene Glasrohr entweicht; und man bekommt dann so viel davon, bis der Behälter *b* halb damit erfüllt ist. Wird nun die Klemmschraube der Waschapparate geöffnet, so fliefst die Säure zum Behälter *a* in einer Menge, die im Verhältnis zu der gewünschten Geschwindigkeit des Gasstromes und der Konzentration der Säure steht.

Die Vorteile dieser Apparate sind folgende:

1. Die schwerere Flüssigkeit sinkt durch *d* zum Boden der WOULFFschen Flasche, während man einen stetig aufsteigenden Strom der leichteren Flüssigkeit durch das kleine eingeschmolzene Glasrohr beobachtet.

2. Man kann das Gas unter jedem beliebigen Druck ausströmen lassen, indem man mittels eines durchbohrten Stopfens eine gerade Glasröhre luftdicht in *b* anbringt.

3. Man kann das Material im Behälter *a* erneuern auf die Weise, daſs man die Säure durch Verschlieſsen der Waschapparate nach *b* treibt, und dann die Öffnung dieses Behälters mittels eines Stopfens verschlieſst. Die Waschapparate lassen sich sodann entfernen, ohne daſs die Säure nach *a* zurücksteigt.

4. Wenn die Säure verbraucht ist, kann die Flüssigkeit durch Heberwirkung (Anbringen eines längeren Glasrohres an *c*) abgelassen werden, ohne daſs man den Apparat auseinander zu nehmen braucht.

5. Der Apparat braucht kein Stativ, da die gefüllte WOULFFsche Flasche genügenden Halt gewährt.

6. Sollte es nötig sein, das Material in *a* auszuwaschen, so geschieht dies am leichtesten, ohne den Apparat auseinander zu nehmen, dadurch, daſs man statt des Waschapparates (in *a*) ein zweifach gebogenes Glasrohr anbringt, und die Flüssigkeit durch *c* ausflieſsen läſst, bis diese in der Höhe mit dem Tubulus der WOULFFschen Flasche steht. Man lasse dann durch *b* eine beliebige Wassermenge durch *a* flieſsen, ohne daſs diese sich mit der Säure der WOULFFschen Flasche mischt. Das im oberen Apparate zurückbleibende Wasser wird dann durch Anwendung eines Kautschuktchlauches (als Heber) abgelassen.

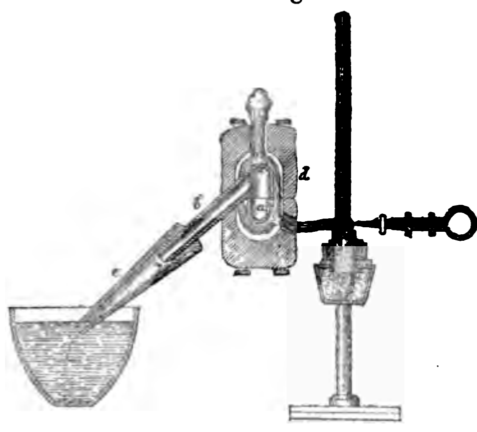
Zur Entwickelung von Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff hat der Apparat sich sehr praktisch erwiesen, und ist besonders zum Gebrauch bei Analysen, sowie bei Darstellung kleinerer Präparate geeignet. Bei der Schwefelwasserstoffentwickelung hat es sich nötig gezeigt, den Behälter *a*, nachdem 300—500 g Schwefeleisen darin aufgelöst waren, mit Wasser auszuspülen, da ein Teil der im Schwefeleisen enthaltenen Kohle und des Schwefelkupfers sich im oberen Teile des Behälters absetzt und Anlaſs zum stärkeren Schäumen gibt.

Will man den obigen Apparat zur Chlorentwickelung benutzen, so wird der Behälter *a* mit einem Rohr von Blei von 2—3 mm innerem Durchmesser dicht umwunden. Das obere Ende desselben wird mit einer Kochflasche mit Wasser in Verbindung gesetzt; das untere Ende mündet in ein Gefäſs zum Auffangen der verdichteten Wasserdämpfe. Wird das Wasser in der Kochflasche zum Kochen erhitzt, so geben die Wasserdämpfe beim Passieren des ca. 5 m langen Bleirohres hinlänglich Wärme an den Behälter *a* ab, um eine lebhafte Chlorentwickelung hervorzurufen. Der Behälter *a* nimmt ca. 500 g Braunstein auf; es ist notwendig, einen guten, 90prozentigen Braunstein zu benutzen; die geringeren Sorten hinterlassen eine zu groſse Menge Rückstand.

Wenn der Chlorapparat nicht benutzt wird, so muſs die Säure

nach *b* getrieben, und durch luftdichtes Verschliefsen der Öffnung darin gehalten werden, während der Waschapparat offen stehen bleibt, um zu vermeiden, dafs die Flüssigkeit durch Absorption des im Apparate vorhandenen Chlors in denselben übersteigt. (*J. pr. Ch.* 1887. **35.** 364.)

Probieren von Amalgam. Gediegene und künstliche Amalgame sind öfters so hart und dicht, wie z. B. diejenigen mit Blei, Wismut, Zink und Kupfer verbundenen, dafs eine direkte Bestimmung des Hg wegen des Schäumens und Spritzens in der Hitze nicht gut auszuführen ist. Eine annähernde Prüfung kann auf Holzkohle, in einem kleinen Tiegel oder einer Glasröhre, gemacht werden; ist jedoch das Spritzen so heftig, dafs die Destillation nicht ohne Verluste vor sich geht, so mufs das Amalgam vorher im Achatmörser zerrieben und dann in die Abtreiberetorte gebracht werden. In vielen Fällen ist auch letzteres schwer auszuführen, ohne von der Probe etwas zu verlieren, und verfährt man dann am besten so, dafs man gleiche Teile von Quecksilber abwiegt und sie mit der Probesubstanz im Mörser verreibt. Das Amalgam wird dann in breiigem Zustande in die Eisenretorte gebracht, worauf das Quecksilber ohne Gefahr eines Verlustes durch Spritzen verdampft werden kann und so das Gewicht desselben nach Abzug des hinzugefügten von dem Ganzen gefunden wird.



Für das Probieren von Amalgam gibt es 2 Wege: entweder man destilliert das Amalgam, fängt das verdichtete Quecksilber auf und wägt es, oder man unterwirft das Amalgam der Lötrohrflamme auf einer offenen Schale und nimmt den Gewichtsverlust als Quecksilber an. Das letztere Verfahren eignet sich nur für reine Gold- oder Silberamalgame, da bei andern Metallen, sofern man zu grofse Hitze anwendet, ein Verlust durch Verflüchtigung von Blei, Zink, Silber entstehen kann; immerhin kann dasselbe als ein Anhalten für die Destillationsprobe gelten. Die zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes zu verwendenden Retorten werden am besten aus Gufsstahl gemacht, welche auf der Drehbank auf die gewollte Form abgedreht werden; man macht sie, Kapelle mit Deckel zusammen 1 Zoll lang, den Hals 2 Zoll lang mit einer angemessenen Verjüngung, welche in einem im oberen Ende einer Glasröhre befestigten Kork eingepafst ist.

Man wägt 10—30 Grän (0,65—1,95 g) des zu untersuchenden Amalgams ein, wickelt die Probe in ein Stück Papier, dessen Asche vorher an einem gleichen Stücke bestimmt ist, legt es in die Kapelle und bringt den Deckel fest auf, welcher, wenn er luftdicht schliefst,

nicht lutiert zu werden braucht. Die Vorlage wird angefügt und die Retorte in den Holzkohlenofen eingesetzt, der nun an dem Halter gut zu befestigen ist. Der Ofen wird nun vor die Lötrohrflamme gebracht, während die Vorlage in ein mit Wasser gefülltes Gefäfs getaucht wird; man erhitzt zuerst ruhig, kann aber auf kurze Zeit eine kräftige reduzierende Flamme durch die untere Öffnung des Ofens anwenden. Es treten alsbald Flammen aus der Scheitelöffnung des Ofens und gerät die Retorte in Rotglut, in welcher man sie 2 Minuten lang erhält; man hört dann zu blasen auf und läfst abkühlen.

Die beigegebene Zeichnung in $^2/_5$ der natürlichen Gröfse ist eine Ansicht des Durchschnitts des Lötrohrständers und der Lampe mit der die Retorte umspielenden Flamme im Inneren des kleinen Holzkohlenofens; ebenso zeigt sie die Stellung der Vorlage und des Rezeptors für die Quecksilberdämpfe. Die ganze Operation dauert noch nicht 10 Minuten, und obgleich die Retorte grofs erscheint, so kann man sie doch ohne Schwierigkeit, wenn nötig, zur Weifsglut erhitzen und die Probe ist in wenigen Minuten ausgeführt. Man sammelt nun das Quecksilber, indem man das Wasser abgiefst, das Quecksilber mit Fliefspapier trocknet und es dann in einem kleinen Tiegel zur Wägung bringt; man kann es als rein betrachten und erhält man nach obigem Verfahren höchst genaue Resultate. (*Mining and Scientific Press.* 1886. 313. *Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 1887. 153.)

Beitrag zur Phosphorsäurebestimmung, von C. Mohr. Die Bestimmung der Phosphorsäure in den verschiedenen Handelsprodukten ist eine unerschöpfliche Quelle der Forschung für Praktiker. Fortwährend kommen Vorschläge und Verbesserungen, und jeder glaubt, das Richtige gefunden zu haben. So auch E. Thilo.[1] Derselbe übersieht aber, dafs beträchtliche Mengen von Salzsäure der Ausfällung mit molybdänsaurem Ammon im Wege stehen. Die Möglichkeit des Dazwischentretens der mitgefällten Kieselsäure, die Titration mit Ammon und der Titerstellung mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron mögen für ein chemisches Laboratorium angehen, empfehlen sich aber nicht für die Technik. Unter den verschiedenen Aufschliefsungsverfahren der Phosphate und auch der Phosphatschlacken empfiehlt Verf. nach reichlicher Prüfung die Aufschliefsung mit verdünnter Schwefelsäure als die beste. Dieses Verfahren stammt von Albert in Biebrich her und ist leider bislang von den Chemikern wenig berücksichtigt worden. Die Aufschliefsung ist eine vollständige, selbst nach einer Digestionsdauer von einer Stunde, wenn das Phosphat mit der verdünnten Schwefelsäure in einem Mörser geschlämmt wird, ähnlich wie bei der Auflösung der Superphosphate. Verf. bedient sich einer 2prozentigen Schwefelsäure, 5,6 ccm Schwefelsäure von 66° B. auf 0,5 l.

2 g Substanz werden mit 100 ccm dieser verdünnten Schwefelsäure in fraktionierten Zusätzen in einem Mörser mit Ausgufs angerieben und der geschlämmte Teil vorsichtig in ein 100 ccm-Glas ein-

[1] *Rep. anal. Chem.* 1887. 176.

gegossen. Der Rückstand wird wiederholt mit der Säure behandelt, bis alles in das Meſsglas abgespült ist. Man schüttelt öfters, und nach einer Stunde ist die Zersetzung vollendet. 10 ccm dieser filtrierten Lösung, entsprechend 0,2 Substanz, werden mit einer 1prozentigen Lösung von Ferrocyankalium so lange versetzt, bis das Eisen ausgefällt ist und ein Tropfen der Flüssigkeit mit essigsaurem Uran eine leichte Rötung gibt, dann setzt man essigsaures Natron zu und titriert mit Uran wie bekannt. Bei den Phosphatschlacken verfährt man in gleicher Weise; die Flüssigkeit riecht nach Schwefelwasserstoff und enthält schwefelsaures Eisenoxydul. Zum Ausfällen des Eisens dient eine 1prozentige Lösung von Ferrocyankalium. Bei der Phosphatschlacke ist der gebildete Niederschlag von Berlinerblau sehr beträchtlich. Ein Überschuſs von Ferridcyanlösung stört nicht, da Uranlösung mit letzterem Reagens keine Fällung gibt. Immerhin ist es nicht leicht zu erkennen, wenn ein Überschuſs von Ferridcyan vorhanden ist. Man läſst in der Wärme etwas absetzen und gieſst einige Tropfen auf ein Uhrglas zu weiterer Prüfung. Hierauf wird essigsaures Natrium zugesetzt und dann mit Uran titriert. Die blaue Farbe der Flüssigkeit stört nicht das Erkennen der Endreaktion des Urans mit Ferrocyan. Wenn man die jedesmalige Probe mit dem Glasstabe auf dem Teller etwas ausbreitet, so ballt sich das Berlinerblau sehr bald zusammen, und man erkennt dann deutlich die rötliche Färbung des Ferrocyanurans.

2 g feines gemahlenes Thomasphosphat von der Hütte „der roten Erde“ bei Aachen (Firma Scheibler & Co. in Köln) wurden, wie oben bemerkt, mit 100 ccm Schwefelsäure aufgeschlossen. 10 ccm dieser Lösung erhielten 20—25 ccm der 1prozentigen Lösung von Ferridcyankalium und 1 g essigsaures Natron. Die Flüssigkeit wurde noch mit 10 ccm Wasser verdünnt und mit Uran titriert. Bei 8 ccm war sie sehr deutlich; bei einer zweiten Probe fand Verf. 7,9 ccm Uran.

Obige gefundene Zahlen berechnen sich:
8,2 ccm Uran, sehr deutliche Endreaktion, 16,81 p. z. Phosphorsäure.
8,0 ccm Uran .... 16,40 p. z. Phosphorsäure.
7,9 ccm Uran .... 16,20 p. z. Phosphorsäure.

Die Ware war zu 16 p. z. Mineralgehalt garantiert; demnach war die Garantie voll eingehalten. Die Übereinstimmung der gefundenen Werte ist befriedigend. Die Zeitdauer für jede Analyse beläuft sich auf 2—3 Stunden inkl. der Digestionsdauer. (*Chem. Ztg.* 1887. 417.)

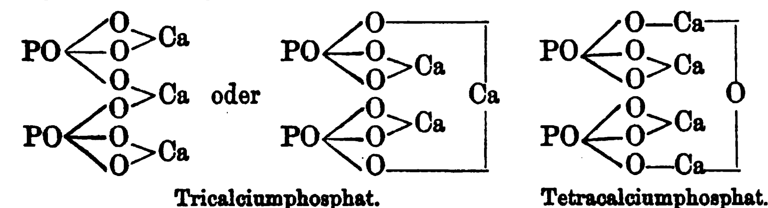
Abgekürzte Kalibestimmung in Aschen, Mineralien etc., von M. Kretzschmar. Handelt es sich bei einer Kalibestimmung einzig und allein um Bestimmung dieses Körpers, so läſst sich mit Vorteil die folgende Erweiterung der Stohmannschen Methode anwenden, die den Vorzug hat, daſs die, durch das während des Ganges der Analyse oft notwendig werdende wiederholte Eindampfen hervorgerufene Vermehrung der Alkalien, die in manchen Fällen die Bestimmung derselben sehr fraglich erscheinen läſst, vollständig eliminiert ist. Angenommen, es genügten 0,5—1 g der Substanz zur Bestimmung des

Kalis, so werden 5 g derselben in einem ERLENMEYERschen Kolben, wenn möglich in salzsaure Lösung gebracht, etwa vorhandenes Eisenoxydul durch einige Tropfen Salpetersäure oxydiert, die Schwefelsäure durch Chlorbarium kochend gefällt und die Flüssigkeit noch heifs mit Ammon und Ammoniumkarbonat übersättigt. Würde man jetzt filtrieren, so wäre die Trennung, abgesehen von der Schwierigkeit des Auswaschens des sehr voluminösen Niederschlages, eine sehr unvollständige. Man verfährt daher so, dafs man die Flüssigkeit nebst Niederschlag, unbekümmert um die im Kolben haften bleibenden Reste des letzteren, in eine Porzellanschale bringt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und das Ganze unter 2—3maligem Umrühren bei 110° trocknet. Man löst nach Zusatz einiger Tropfen Ammon in heifsem Wasser. Der Niederschlag hat durch die vorhergegangene Manipulation des Trocknens die Form eines sehr wenig voluminösen unlöslichen Pulvers erhalten, das sich sehr bequem auswaschen läfst. (In vielen Fällen kann unter Vernachlässigung des Volumens des Niederschlages die Flüssigkeit direkt auf eine bestimmte, der Konzentration entsprechende Menge gebracht und filtriert werden.) Man bringt auf 500 ccm und und verwendet zur Bestimmung 50—100 ccm.

Ist die Menge der vorhandenen Magnesia eine geringe, so kann die abgemessene Flüssigkeit direkt in der Platinschale eingedampft und nach der Verjagung der Ammoniaksalze und erfolgten Auflösung des Kali direkt bestimmt werden. Bei dem Vorhandensein gröfserer Mengen von Magnesia, wie z. B. bei Substanzen dolomitischer Herkunft, wird wegen der Schwerlöslichkeit des Magnesiumplatinchlorids in Alkohol späterhin ein sehr langes Auswaschen des Kaliumplatinchlorids notwendig. Es ist daher vorteilhafter, die abgemessene Menge des Filtrats mit einem Überschusse von Oxalsäure einzudampfen und nach schwachem Glühen des Rückstandes und Abfiltrieren der Magnesia die resultierende Flüssigkeit zur Kalibestimmung zu verwenden.

Von den häufiger vorkommenden Stoffen können bei Anwendung der Methode zugegen sein: Schwefelsäure und die Säuren des Schwefels, Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Flufssäure, Eisen-, Aluminium- und Chromoxyd, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia und geringe Mengen Mangan, doch dürfte dieselbe noch weiterer Ausdehnung fähig sein. (*Chem. Ztg.* 1887. 418.)

Über die Konstitution des vierbasisch phosphorsauren Kalks und seine Stellung in die Reihe der Phosphatverbindungen, von KOSMANN. Der Verf. gibt folgende Strukturformeln für das Tetracalciumphosphat, verglichen mit denen des Tricalciumphosphats:



Tricalciumphosphat. Tetracalciumphosphat.

Das vermittelnde Calciumatom wird im Tetraphosphat durch 2 Calciumatome ersetzt, welche durch ein Atom O verbunden sind. Hieraus erklärt sich, wie der Verf. zeigt, die wirksame Rolle des Tetraphosphats beim Thomasprozeſs. Das verbindende Sauerstoffatom dient zur Oxydation des Phosphors im Phosphoreisen und bildet Phosphorsäure, durch deren Aufnahme das Tetraphosphat in das Triphosphat zurückgeführt werden würde, wenn nicht die lockere Auſsenstellung des Ca im letzteren gestattete, einen gröſseren Gehalt an Calcium in die Verbindung eintreten zu lassen. Es muſs demnach angenommen werden, daſs vorübergehend und wiederholt Reduktionen von Kalkerde zu Calcium eintreten. Man hat daraus zu entnehmen, daſs in dem Schlackenbad unter dem gleichzeitigen Einwirken des Gebläsewindes ein wechselseitiger Vorgang in der Entstehung und Rückbildung des Tetracalciumphosphats stattfindet, vermöge dessen sich die allmähliche Umwandlung der gesamten Schlackenmenge und die Umsetzung des Phosphoreisens zu metallischem Eisen vollzieht. (*Stahl und Eisen.* 7. 171—73. März. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 381.)

Litteratur.

Methodischer Leitfaden der Physik und Chemie. Für höhere Töchterschulen, Lehrerinnenseminarien und Fortbildungsanstalten. Bearbeitet von Dr. KARL JANSEN, Oberlehrer am Realgymnasium zu Düsseldorf. Mit 200 in den Text gedruckten Abbildungen. Freiburg im Breisgau, HERDERsche Verlagshandlung. 1887.

In möglichst zusammengedrängter Form hat der Verfasser mit seinem Werke eine Übersicht des jetzigen Standes der Physik geschaffen, und daran die wichtigsten Thatsachen der Chemie angeschlossen. Dem historischen Teil ist dabei ein gebührender Platz gesichert worden und reiche Illustrationen erläutern sämtliche Prozesse in anschaulichster Weise. Ein alphabetisches Register gestattet eine schnelle Orientierung des äuſserst fleiſsig und gewissenhaft ausgearbeiteten Büchleins.

Kleine Mitteilungen.

Thermometer für Weiſsglühhitze. Von der Eirma HEISCH & FOLKARD in London sind gegenwärtig Thermometer mit Porzellan- und Platinkugeln in den Handel gebracht worden, welche zum Messen sehr hoher Temperaturgrade benutzt werden können, so daſs dieselben die kostspieligen und umständlichen Pyrometer ersetzen. Das Ablesen der Temperaturen erfolgt genau in derselben Weise wie bei den gewöhnlichen Thermometern, aber die Wirkung wird durch den Druck der in der feuerfesten Kugel enthaltenen, von der Hitze ausgedehnten Luft erzielt, welche eine Quecksilbersäule in dem gehörig verlängerten Rohre in die Höhe treibt. Da Kugel und Rohr hermetisch verschlossen sind, so übt der äuſsere Luftdruck keine Wirkung auf die eingeschlossene Luft aus, so daſs demnach das Instrument vom Barometerstande nicht beeinfluſst wird. (*Metallarb.* 1887. 62.)

Über Öl, welches durch Einblasen von Luft verdichtet ist, von William Fox und James Baynes. Wenn man die Öle von verschiedenen Samen, wie Leinsamen, Baumwollsamen, Raps, in einem geeigneten Gefäfs auf 70° C. erhitzt und durch eine mehrfach mit Löchern versehene Röhre Luft einbläst, so beginnt die Temperatur des Öls unter Entwickelung reizender Dämpfe zu steigen. Trägt man dafür Sorge, dafs die Temperatur nicht über 75° C. steigt, so behält das Öl seine ursprüngliche Farbe, andernfalls nimmt es einen dunklen Ton an. In den Dämpfen, welche das Öl bei diesem Prozefs ausstöfst, befinden sich Essigsäure und Akrylsäure. Nachdem dieses Einblasen von Luft 16—30 Stunden fortgesetzt ist, hat das Öl eine merkwürdige Veränderung erlitten, die ursprüngliche flüssige Beschaffenheit ist in Sirupskonsistenz umgewandelt, das spez. Gewicht bis auf 0,99 gestiegen, und die Menge an unlöslichen Fettsäuren hat erheblich abgenommen.

Die analytischen Resultate waren folgende:

Bezeichnung des Öles.	Unlösliche Fettsäuren. p. z.	Glycerin. p. z.	Freie Fettsäuren. p. z.	Äquivalent d. unlösl. Fettsäuren mit Normalalkali titriert. p. z.
Leinöl	87,67	12,85	2,73	258,4
Baumwollsamenöl	85,50	11,68	5,35	196,0
Raps	84,70	11,32	3,70	186,0

Das Äquivalent 186,0 würde — die unlöslichen Fettsäuren als normal vorausgesetzt — zu der Formel $C_{11}H_{22}O_2$ führen. Aus den Resultaten der Elementaranalyse mit geschmolzenem Bleichromat ergibt sich ein grofser Überschufs an Sauerstoff, so dafs die unlöslichen Fettsäuren als höher oxydierte Abkömmlinge der Akrylsäurereihe anzusehen sein dürften. (*The Analyst.* 1887. Februar. 33.)

Neue Erklärung der Brennnesselstiche, von Haberlandt. Das Abbrechen der Brennhaare der Urticaceen und andrer Brennhaare besitzender Pflanzenarten wird dadurch erleichtert, dafs die Wandungen des Haares dicht unterhalb des Köpfchens sehr dünn sind. Aufserdem sind die Köpfchen meist schief gestellt, so dafs durch Abbrechen eine schiefe Spitze entsteht, welche sehr leicht in die Haut einzudringen vermag. Die Sprödigkeit der Membran der Brennhaare überhaupt wird bei den Urticaceen durch Verkieselung, bei den Loctaceen durch reichliche Einlagerung von Calciumkarbonat, bei Jatropha durch starke Verholzung bedingt.

Bisher wurde Ameisensäure als derjenige Stoff angesehen, der bei Brennnesselstichen in die Stichwunde gelangend die bekannte Reizerscheinung hervorruft. Haberlandt, welcher frische Brennnesselhaare mit einer Nadel zerdrückte, den an der Nadel haftenden Inhalt des Brennhaares eintrocknen liefs und dadurch die Ameisensäure entfernte, fand, dafs die mit der solcher Gestalt präparierten Nadel gemachten Einstiche in die Haut dieselben Folgen zeigten, wie die Stiche frischer Brennnesselhaare. Er sucht deshalb das Gift der Brennnessel in einer nichtflüchtigen Substanz, und zwar vermutet er ein ungeformtes Ferment, da in siedendes Wasser getauchte Brennhaare ohne Wirkung sind. Das Ferment soll durch Alkohol fällbar und in Wasser wieder löslich sein. Zum Schlufs wird noch auf die bisher ebenfalls der Ameisensäure zugeschriebenen Wirkung der Stiche verschiedener Insekten hingewiesen. (Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissenschaft z. Wien, durch *Pharm. Centralh.* 1887. 104.)

Über den Geruchsinn haben in neuester Zeit die beiden nordamerikanischen Physiologen Nichols und Bailey interessante Untersuchungen angestellt, die zu unerwarteten Ergebnissen führten. Die beiden Gelehrten füllten Fläschchen mit verschiedengradigen, genau bestimmten Lösungen starkriechender Substanzen, Öl aus Nelkengewürz, Knoblauchextrakt, Blausäure u. dergl., und liefsen nun eine Anzahl von Personen den betreffenden Geruch bestimmen. Dabei zeigte sich vor

allem eine aufserordentlich grofse Verschiedenartigkeit in dem Geruchsvermögen der einzelnen; während z. B. noch 3 Männer Blausäure in einer Mischung rochen, bei welcher auf 1 g Blausäure 2000 kg Wasser kamen, war für andre der Geruch bei einer um das Hundertfache stärkeren Mischung noch nicht wahrnehmbar. Das überraschendste Ergebnis zeigte aber der Vergleich der Empfänglichkeit der Männer und der Frauen für Gerüche; es wurden daraufhin 44 Männer und 39 Frauen untersucht, und es zeigte sich, dafs die Männer einen bedeutend feineren Geruchsinn haben, als die Frauen. Keine der Frauen nahm Blausäuregeruch mehr wahr in Mischungen von 1 : 20000 Gewichtsteilen Wasser, während die Mehrzahl der Männer denselben noch in Verdünnungen von 1 : 100000 erkannte. Zitronengeruch rochen die Männer noch bei einer Mischung in einem 250000 fachen Wasservolumen, während die Frauen eine doppelt so starke Mischung brauchten, um ihn wahrzunehmen; gleiches ergab sich bei den Versuchen mit Knoblauch und andern Gerüchen. Dieses Ergebnis steht in geradem Widerspruch mit der gewöhnlichen Annahme, dafs Frauen empfänglicher für Gerüche seien als Männer, eine Ansicht, die sich wohl darauf stützt, dafs Frauen die Parfüms mehr lieben, als es die Männer thun. Doch beruht dies wahrscheinlich darauf, dafs ihre Nerven von den Gerüchen weniger angegriffen werden, als die der Männer, und sie daher von zu aufdringlichen Gerüchen im Verhältnis auch weniger belästigt werden.

Bekanntmachung des Königlich Preufsischen Polizeipräsidenten zu Berlin, betreffend **die Verwendung gifthaltiger Farben.**

Obwohl es den Fortschritten der Chemie gelungen ist, arsenik- und andre gifthaltige Farben durch giftfreie unschädliche Farben zu ersetzen, gelangen insbesondere arsenhaltige Farben noch immer häufig zur Verwendung, so zur Herstellung grüner Tapeten, zum Bemalen der Zimmerwände, geringwertiger Fenstervorhänge, Farben von Kleiderstoffen, künstlichen Blättern und Blumen u. dgl. m.

Neuerdings ist besonders darauf hingewiesen worden, dafs Tapezierer zur Beseitigung des Hausungeziefers dem Tapetenkleister Schweinfurter-Grün (Schwabenpulver) hinzufügen, wodurch die Gesundheit der Bewohner solcher Zimmer ebenso gefährdet wird, wie die Gesundheit derjenigen, welche in Zimmern mit arsenikfarbenen Wänden wohnen oder die oben bezeichneten Gebrauchsgegenstände benutzen.

Das Publikum wird wiederholt auf die Gefahren aufmerksam gemacht, welche der Gesundheit und dem Leben durch die Verwendung gift-, besonders arsenhaltiger Farben drohen, und vor der Benutzung solcher Gegenstände, beziehungsweise dem Bewohnen von Räumen, deren Wände mit arsenhaltigen Farben bemalt sind, ernstlich gewarnt. Die Gewerbetreibenden, welche derartige Farben zu vorgedachten Zwecken verwenden oder in den Verkehr bringen, werden auf die Bestimmungen der §§ 324 und 326 des Strafgesetzbuches hingewiesen. (*Zeitschr. f. Nahrungsw.-Unters. u. Hygiene.* 1887. 54.)

Die Strafkammer des Landgerichts Augsburg verurteilte den Gutsverwalter Otto Engelhardt von Sitzenhofen, Amtsgerichts Schwandorf, und den Braumeister M. Seubert von Forchheim, beide früher in Langweid, zu je 150 M. Geldstrafe, und die Wirtschaftspächter J. Abele und G. Steichele von Langweid, A. Bildstein von Biberbach und A. Wolf von Eisenbrechtshofen zu je 10 M. Geldstrafe, weil die Angeklagten von Juni bis August 1886 verdorbenes, gesundheitsschädliches Bier aus schlechtem Hopfen und mittlerem Malze mit einem durch Jauche infizierten Wasser herstellten, bezw. an ihre Gäste verabreichten. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1887. 381.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 19. VII. Jahrgang. 14. Mai 1887.

Original-Abhandlungen.

Kleinere Mitteilungen aus dem alten Ziurekschen Laboratorium.

I. Bestimmung von Chlornatrium und Chlorkalium in Pottaschen.

Bei Pottascheanalysen haben sich wohl die meisten Handelschemiker dem Vorschlage von Fresenius angeschlossen, das vorhandene Chlor auf Chlorkalium zu verrechnen. Zahlreiche frühere Untersuchungen namentlich über Schlempekohlepottaschen hatten bei Herrn Dr. Ziurek die Ansicht befestigt, dafs sich das Chlor wesentlich als Chlornatrium vorfinde, und er konnte sich nicht entschliefsen, diese Ansicht ohne zwingende Gründe aufzugeben. Um aber eine definitive Einigung bezüglich der Berechnungsart herbeizuführen, hatte er die Absicht gehabt, die Angelegenheit durch Wort oder Schrift zur Diskussion im Verein analytischer Chemiker zu bringen. Damit er eventuell seine Ansicht durch Zahlen unterstützen könne, suchte er nach einem Verfahren, die Chloride von den andern Verbindungen zu trennen, um in ihnen das Kali zu bestimmen. Die Ausführung dieses Vorhabens hat leider der Tod vereitelt. Da auch ich zur Zeit nicht imstande bin, die begonnenen Arbeiten fortzusetzen, so möchte ich die eingeschlagene Methode und einige danach erhaltene Resultate veröffentlichen. Das Verfahren war folgendes: 10 g Pottasche wurden mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, unter Innehaltung der Vorsichtsmafsregeln, nach jedem Zusatz von Säure auf dem Wasserbade bis zur Austreibung der Kohlensäure zu erwärmen und zum Schlufs nur Normalsäure zu verwenden. Der neutralen Lösung wurden dann 4—5 Tropfen Normalnatron zugefügt, um auch den geringsten Überschufs von Schwefelsäure zu vermeiden, und nun die Lösung auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten mit 100 g 85prozentigem Alkohol in der Weise aufgenommen, dafs die erstarrte Salzmasse zuerst mit der zum Verdünnen des Alkohols nötigen Menge Wasser verrieben und dann der

Alkohol allmählich zugesetzt wurde. Unter öfterem Umrühren blieb dann das Gemisch 12 Stunden stehen. Darauf wurde die alkolische Lösung abfiltriert, das Ungelöste mit etwa 100 g eines gleichstarken Alkohols ausgewaschen, Lösung und Waschflüssigkeit auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand in destilliertem Wasser zu 100 ccm gelöst. In der einen Hälfte dieser Lösung wurde das Chlor bestimmt, in der andren das Kali. Die Vergleichung der so erhaltenen Chlormenge mit der in der unveränderten Pottasche enthaltenen Menge hat erwiesen, daſs auf diese Weise die gesamten Chloride erhalten werden, wie folgende Zahlen zeigen:

Pottasche.	Chlor direkt bestimmt.	Chlor (in alkoholischer Lösung)	Kaliumoxyd (in alkoholischer Lösung)	Letzteres entspricht Chlor.
1.	5,30 p. z.	5,23 p. z.	0,44 p. z.	0,33 p. z.
2.	4,76 p. z.	4,49 p. z.	1,45 p. z.	1,09 p. z.
3.	2,45 p. z.	2,45 p. z.	2,70 p. z.	2,02 p. z.
	2,45 p. z.	2,37 p. z.	2,71 p. z.	
4.	2,62 p. z.	2,54 p. z.	1,50 p. z.	1,13 p. z.
5.	1,68 p. z.	1,68 p. z.	1,94 p. z.	1,49 p. z.

Nr. 1 war ein altes Muster von Schlempekohlepottasche, Nr. 2—5 sind Handelsproben aus den letzten Jahren; bei Nr. 3 sind die Bestimmungen doppelt ausgeführt.

II. Verfälschung von Rüböl mit Mineralöl.

Vor etwa Jahresfrist wurden Pfannkuchen und der Rest des Öles, mit welchem dieselben gebacken waren, zur Untersuchung gebracht. Bei allen Personen, welche von den Pfannkuchen gegessen hatten, waren Vergiftungserscheinungen eingetreten; der Köchin war schon beim Backen ein eigentümlicher Geruch aufgefallen, auch hatte sich bei ihr sehr bald Eingenommensein des Kopfes gezeigt. Beim Kosten des Gebäckes wurde sofort der Geschmack nach Mineralöl festgestellt, und erschien es unbegreiflich, wie jemand auch nur einen Bissen davon hatte genieſsen können. Die Untersuchung des Öles ergab, daſs dasselbe aus circa 40 Teilen Rüböl und 60 Teilen Mineralöl bestand. Es war unter der Bezeichnung „Brennöl“ verkauft worden. Das spez. Gew. des Öles war bei + 15° C. = 0,9119.

Fast zu derselben Zeit war ein für Schmierzwecke gekauftes Rüböl zur Untersuchung eingesandt. Das Öl hatte, entsprechend dem Kaufkontrakt, das spez. Gew. 0,9144 bei 15° C. und roch wie gereinigtes Rüböl. Die nähere Prüfung lieſs dasselbe jedoch als ein mit groſser Sachkenntnis hergestelltes Falsifikat erkennen. Es enthielt nämlich 20 p. z. unverseifbares Öl. Was aber konnte dieses Öl sein, da sein spezifisches Gewicht annähernd mit dem des Rüböls übereinstimmen muſste? Zur näheren Prüfung wurde daher eine gröſsere Menge des unverseifbaren Öles abgeschieden. Es hatte dasselbe spezifische Gewicht, wie das Gemisch = 0,9144, wurde von rauchender Salpetersäure unter Entwickelung von Untersalpetersäure und Abscheidung harziger Massen

(nach dem Erkalten) angegriffen, löste sich zum Teil in Alkohol vom spez. Gew. = 0,83 und polarisierte + 20,5° (V. S.). Das in Alkohol gelöste Öl wurde nach dem Verdunsten des Alkohols von rauchender Salpetersäure unter äufserst stürmischer Entwickelung von Untersalpetersäure oxydiert. Das unverseifbare Öl bestand demnach aus einem Gemisch von Mineralöl und Harzöl, und zwar annähernd in dem Verhältnis 4 : 1. Ein gereinigtes Harzöl polarisierte nämlich in demselben Apparat genau + 100°. Der Betrug war in diesem Falle durch die Aufmerksamkeit des Maschinenpersonals ans Licht gekommen; demselben war aufgefallen, dafs die Schmierfähigkeit nicht der eines reinen Rüböles entsprach.

III. Zusammensetzung des Bodewassers vor und nach dem Einflusse der Effluvien des Kaliwerkes Douglashall.

Das Kaliwerk Douglashall ist das erste der zahlreichen derartigen Werke, welches seine Effluvien in die Bode laufen läfst. Die Wasserproben wurden vor Beginn der Arbeit in den Zuckerfabriken im Juli 1885 entnommen, und zwar die eine etwa 1/4 Stunde oberhalb, die andre annähernd 1/2 Stunde unterhalb des Einflufses der Effluvien. Die Zusammensetzung der Wässer war folgende:

	Oberhalb.	Unterhalb.
Trockenrückstand (bei 120° C.)	0,390	0,752
Glühverlust (organische Subst.)	0,027	0,152
Chlor	0,049	0,161
Schwefelsäure	0,042	0,132
Kieselsäure	0,019	0,014
Eisenoxyd und Thonerde	0,004	0,002
Calciumoxyd	0,092	0,130
Magnesiumoxyd	0,017	0,058
Kaliumoxyd	0,007	0,015
Natriumoxyd	0,043	0,106.

H. Focke.

Über einige Laboratoriumsapparate.

Fig. 1 stellt einen Tropftrichter dar, der einen konstanten Austritt der eingefüllten Flüssigkeit erlaubt. Dies wird durch Einsetzen eines verlängerten hohlen Hahnstopfens in den Tubulus des Trichters bewirkt. In den letztern ist ein kleines Rohr seitlich angeschmolzen, so dafs das Innere des Hahnstopfens mit der Luft kommunizieren kann. Beim Gebrauch wirkt der Apparat nach Art der Mariotteschen Flasche. Das seitliche Ansatzrohr gestattet in Verbindung mit einem Absorptionsapparst die Befreiung der eintretenden Luft von Kohlensäure und Wasser, eventuell die Zuführung indifferenter Gase.

Wird letzteres nicht verlangt, so kann diese Ansatzröhre durch ein Loch im Tubulus ersetzt werden.

Fig. 2 stellt einen flachen Trichter mit kurzem, nach unten sich erweiternden Stiefel dar, der an Stelle des Glanzpapiers Anwendung finden kann. Er empfiehlt sich zum Einfüllen auch feuchter Pulver und gestattet — wenn nötig — ein Nachspülen. Die konische Erweiterung des Stiefels beseitigt die Unannehmlichkeit des Verstopfens. Dieser Trichter wird auch aus Milchglas und schwarzem Glas angefertigt.

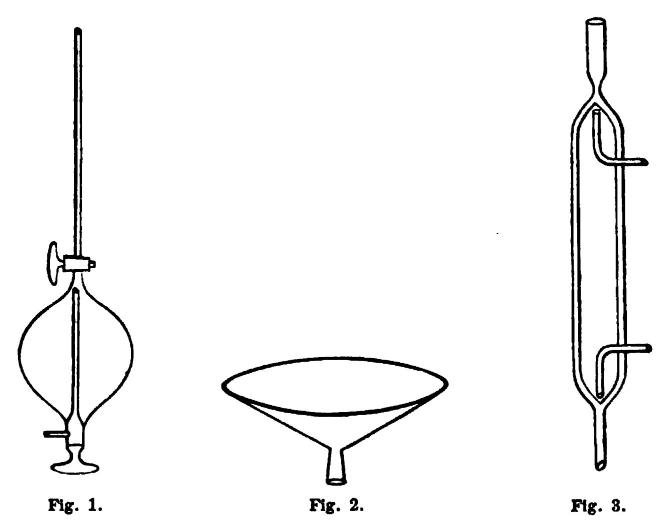


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 3. ist eine neue Form eines Kühlers mit innerer Kühlung. Derselbe wirkt besonders vorteilhaft als Rückflufskühler, z. B. bei Extraktionen mit Äther, kann aber auch zum Abdestillieren in gewöhnlicher Weise benutzt werden.

Vorstehende Apparate können in bester Ausführung von Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau bezogen werden.

Neustadt a. Hardt. E. Pollak.

Neues aus der Litteratur.

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Nachweis von Bor in Milch und ähnlichen Flüssigkeiten, von M. Kretzschmar. Nach starkem Umschütteln der Probe, das wegen des öfters vorkommenden Absetzens von Calciumborat nötig ist, werden 5—6 ccm der zu untersuchenden Milch in einem Platintiegel gebracht und mittels kleiner Flamme auf ca. $^1/_3$ eingeengt. Nach dem Zusatze von 5—6 Tropfen rauchender Chlorwasserstoffsäure wird weiter in derselben Weise eingedampft und zugleich über die Öffnung des Tiegels die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners in wage-

rechter Stellung gebracht. Bei Gegenwart von Borsäure erscheint nach einiger Zeit die intensiv grüne Flammenfärbung des Bors, welche so lange währt, bis sie infolge des Auftretens brennender Dämpfe durch die Kohlenstofffärbung übertönt wird. Die durch die Gegenwart von Chlorwasserstoff und den erhöhten Siedepunkt der eingedampften Flüssigkeit hervorgerufene Verflüchtigung des Bors ist eine so vollständige, daſs in vielen Fällen die spezifische Flammenfärbung aufgehört hat, ehe die Verbrennung des Abdampfrückstandes beginnt. Die Reaktion, welche leider die für gerichtliche Fälle oft wichtige Entscheidung, ob Borsäure als solche oder ein Borat zur Konservierung appliziert wurde, nicht gestattet, ist von mehr als genügender Schärfe, um Bor in irgend wie bemerkenswerter und in hygieinischer Beziehung in Betracht kommender Menge, wie solche zur Haltbarmachung von Flüssigkeiten notwendig ist, nachzuweisen. (*Chem. Ztg.* 1887. 476.)

6. Physiologie.

Chemische Studien über das Kurare, von R. Boehm. Obgleich das Kurare (südamerikanisches Pfeilgift) sich durch eine bemerkenswerte Einwirkung auf den tierischen Organismus auszeichnet, ist es dennoch auffallender Weise verhältnismäſsig selten Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, und die wenigen Angaben über den im Kurare enthaltenen spezifischen Giftstoff lassen sich nicht unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringen. Durch die ersten Versuche von Boussingault, Roulin, Pelletier und Petroz wurde die Isolierung eines alkaloidartigen Körpers noch nicht angestrebt, sondern es begnügten sich die genannten Forscher mit Darstellung alkoholischer Extrakte, und ihren Mitteilungen sind Aufschlüsse über chemisches Verhalten oder Grad der Wirksamkeit nicht zu entnehmen. Der erste, welcher die Darstellung des wirksamen Prinzips als chemisch reines Individuum anstrebte, war Preyer, welcher auch behauptete, kristallinische Salze dieses Stoffes: „des Kurarins", unter den Händen gehabt zu haben; aus der Analyse der Platindoppelverbindung wurde die Formel:

$$C_{10}H_{15}NPtCl_2$$

abgeleitet. Die Wirkung des Preyerschen Kurarins übertraf die der Muttersubstanz um das 20fache, eine Dosis von 1,5 mg tötete Kaninchen von gewöhnlicher Gröſse.

Sachs, welcher sich ebenfalls mit der Darstellung des Kurarins beschäftigte, konnte aber die Angaben Preyers nicht bestätigen, es gelang ihm nicht, kristallinische Produkte zu gewinnen; nach Preyer wird das Kurarin durch konzentrierte Schwefelsäure blau gefärbt, nach Sachs soll dasselbe eine rote Farbe annehmen. Bei diesem Stande der Frage hat R. Boehm die chemische Untersuchung des Kurare in Angriff genommen und macht darüber einige interessante Mitteilungen. Es ist eine den Physiologen und Pharmakologen bekannte Thatsache, daſs die Kuraresorten verschiedener Provenienz sehr weitgehende Ver-

schiedenheiten bezüglich der Intensität und der Qualität der Wirkung zeigen, die chemische Untersuchung ergab nun, daſs im Kurare neben dem eigentlich wirksamen Stoff, „dem Kurarin", noch eine weitere Base enthalten ist, welcher keine Wirkung auf den Organismus zukommt; diese Base, welcher R. Boehm bis auf weiteres den Namen „Kurin" beilegt, ist sowohl in kurarinarmen als kurarinreichen Kuraresorten enthalten. Da nun das Kurarin vom Kurin nur sehr schwer zu trennen ist, so rät der Verfasser von der Verarbeitung kurinhaltiger Handelsware auf Kurarin ab.

Nach den verschiedenen Reinigungsprozessen präsentiert sich das Kurin als blendend weiſse (vielleicht etwas lichtempfindliche) Masse, die sich unter dem Mikroskop als kristallinisch erweist; dasselbe ist wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heiſsem Wasser, leicht löslich in Weingeist und Chloroform, sowie in verdünnten Säuren, verhältnismäſsig schwer löslich in Äther. Charakteristisch ist die Reaktion gegen Metaphosphorsäure, welche auch in reinen Salzlösungen des Kurins schneeweiſse, dicke Niederschläge erzeugt; aus den Analysen, welche der Verf. ausgeführt hat, berechnet sich die Gröſse des Molekulargewichtes zu 298, mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Kurin keine charakteristische Farbenreaktion.

Die Abscheidung des wirksamen Prinzips vom Kurare, des Kurarins in reinem Zustande, gelang dem Verf. nach vielen mühevollen Versuchen aus kurinfreien Handelssorten unter Zuhilfenahme eines Abscheidungsverfahrens mittels Platinchlorid. Die Salze und Doppelsalze des Kurarins präsentierten sich in amorpher Gestalt, ein kristallinischer Körper entsteht erst infolge von Zersetzung des Kurarins durch Säuren, und dieser Körper zeigt die spezifische Giftwirkung nicht mehr. Als charakteristische Eigenschaft erscheint die Farbe des Kurarins, farbloses wirksames Kurarin scheint nicht zu existieren, das Alkaloid ist gelb, in dicker Schicht orangerot, und die wässerige Lösung fluoresziert ins Grüne.

Die Giftigkeit dieses reinen Kurarins war eine enorme, die tödliche Dosis für ein Kaninchen von 1 kg Körpergewicht betrug 0,35 mg, für Frösche 0,003—0,005 mg.

Bei Verarbeitung kurinfreier Handelssorten des Kurare erhielt der Verf. ca. 6 p. z. Kurarin. Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab einen Platingehalt von 18,31 p. z., woraus sich das Molekulargewicht der freien Base zu 326 berechnet; die Molekulargewichte der beiden Basen — des Kurins und des Kurarins — stehen sich sehr nahe, auch drängen noch andre Umstände zu der Vermutung, daſs zwischen beiden Alkaloiden ein näherer Zusammhang bestehe, dem auf die Spur zu kommen der Verf. durch weitere Untersuchungen in Aussicht genommen hat. [Aus: *Beiträge zur Physiologie.* Leipzig, Verlag von F. C. W. Vogel.] (*Naturf.* 1887. 139.)

Kleine Mitteilungen.

Der Verein schweizerischer analytischer Chemiker hat sich, **betreffend die Analyse und Beurteilung des Weins** dem Deutschen Verein analytischer Chemiker im allgemeinen angeschlossen. Die geringen Abweichungen finden wir in folgenden Bestimmungen:

1. Alkohol. Die Bestimmung des Alkoholgehalts im Destillat hat mit dem Piknometer zu geschehen. — Die indirekte Methode kann zur Kontrolle dienen. — Als Piknometer ist nur dasjenige mit eingeschliffenem Thermometer und mit Kapillarverschlufs zu empfehlen.

2. Trockenrückstand. Zur Bestimmung des Trockenrückstandes wird ein bestimmtes Volumen Wein (50—100 ccm) auf etwa $^1/_3$ eingeengt, mit Wasser wieder verdünnt, nach dem Erkalten bei 15° C. genau auf das ursprüngliche Volumen eingestellt und umgeschüttelt. Hierauf wird das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeit (durch das Piknometer) bestimmt und hieraus nach einer besonderen Tabelle der Trockenrückstand ermittelt. — Die Tabelle ist zusammenzustellen durch Berechnung des arithmetischen Mittels aus der Hagerschen und der Schultzeschen Extrakttabelle.

Als Kontrolle dieser indirekten Bestimmung des Trockenrückstandes kann die gewichtsanalytische Methode angewendet werden. Hierzu werden 50 ccm Wein in einer Platinschale mit flachem Boden auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand $2^1/_2$ Stunden im Wassertrockenschrank erhitzt.

3. Glycerin. Wegen Mangel an zuverlässigen Methoden für die Glycerinbestimmung wird von einer Beschlufsfassung Umgang genommen. (!)

4. Acidität. Dieselbe ist als Weinsäure zu berechnen und mit $^1/_{10}$ Normalalkali zu bestimmen. Als Indikator wird Lakmustinktur und zur Feststellung des Neutralisationspunktes neutrales Lakmuspapier empfohlen.

5. Weinstein und freie Weinsäure. Die zur Prüfung auf freie Weinsäure zu verwendende Kaliacetatlösung soll 10 p. z. Alkohol enthalten.

Es wird zur Bestimmung des Weinsteins der Berthelot-Fleurieuschen Methode der Vorzug gegeben mit dem Zusatze, dafs die Probe wenigstens 24 Stunden im Eisschrank oder doch in einer 10° C. nicht übersteigenden Temperatur aufzustellen sei.

6. Gerbstoff. Die annähernde Bestimmung nach Nessler und Barth wird als hinreichend genau angenommen.

7. Farbstoffe. Es werden diesbezüglich noch keine bindenden Beschlüsse gefafst; dagegen wird eine Kommission, bestehend aus 2 Mitgliedern mit dem besonderen Studium der in der neuesten Litteratur empfohlenen Reaktionen namentlich zum Nachweis des Säurefuchsins und diesem verwandter Teerfarbstoffe beauftragt. Dieses Kapitel soll wo möglich mit den Traktanden der nächsten Versammlung zur Erledigung kommen. — Zum Nachweis des verhältnismäfsig häufig vorkommenden Säurefuchsins (Sulfofuchsins) wird nach der Anleitung von Cazeneuve[1] und andern Behandlung mit Mercuriacetat und gebrannter Magnesia, mit gelbem Quecksilberoxyd oder Braunstein, sowie mit Blei- oder Barymdioxyd genannt, welche Substanzen sämtlich den natürlichen Farbstoff zerstören, während Säurefuchsin unverändert bleibt oder doch schon durch Essigsäure wieder hervorgerufen werden kann.

8. Zucker. Die Zuckerbestimmung ist nach der Fehlingschen von Soxhlet modifizierten Methode vorzunehmen.

9. Polarisation. Die Bestimmung der Polarisation im Weine soll für die schweizerischen Verhältnisse weniger Bedeutung haben, weil die Verwendung des Stärkezuckers zu „Veredelungen" oder zur Fabrikation dort kaum vorkomme. (?)

Schliefslich finden sich folgende Sätze, welche die Beurteilung der Weine behandeln:

1. Wein ist das durch alkoholische Gärung aus dem Safte der frischen Trauben ohne jeden Zusatz bereitete Getränk. Diesem allein kommt der Name Naturwein zu.

---

[1] *La coloration de vins.*

2. Für die Beurteilung eines Naturweines können nur die Grenzzahlen mafsgebend sein, welche sich aus mit authentischem Material gemachten Analysen ergeben.

3. Ein Wein, dessen Schwefelsäuregehalt mehr als 1 g neutralem, schwefelsaurem Kalium per Liter entspricht (! Red.), ist als gegipst zu bezeichnen; als übermäfsig gegipst ist er zu beanstanden, wenn dieser Gehalt 2 g per Liter übersteigt.

4. Im übrigen wird von der Aufstellung von Grenzwerten Umgang genommen. (Nach *Schweiz. Wochenschrift f. Pharm.* 1887. Nr. 14.)

Über die neuesten Fortschritte in der Industrie der Azofarbstoffe, von Otto N. Witt. Kein Zweig der angewandten Chemie ist in den Händen des erfahrenen Geschäftsmanns so unaufhörlich fruchtbar geworden, als gerade die Industrie der Azofarbstoffe. Seit ihrem ersten Anfang im Jahre 1876 ist kein Jahr vergangen, ohne dafs die Liste dieser Farbstoffe neuen und wertvollen Zuwachs erhalten hätte, und wenn wir die Zahl der während der letzten 10 Jahre in Aufnahme gekommenen Azofarbstoffe bestimmen, so kommt fast auf jeden Monat ein neues wertvolles Glied derselben.

Trotzdem — und dies ist noch bemerkenswerter — ist kein Zeichen von Erschöpfung jener reichen Ader, die wir angeschlagen haben, zu bemerken. In unbeschränkter Anzahl fördern wir aus demselben alten Schacht fort und fort neue Farbstoffe, unter denen noch viele sind, die vorher bestandene Lücken ausfüllen.

So sind denn in letzterer Zeit Azofarbstoffe gefunden worden, welche, was man nie für möglich hielt, ungebeizte Baumwolle tief und echt färben, und dann solche, die schwarz und doch in Wasser löslich sind, eine Kombination, die bisher ebenfalls nicht zu stande gebracht worden war.

Als die ersteren dieser Farbstoffe — die man gewöhnlich als Farbstoffe der Kongogruppe bezeichnet — auf dem Markte erschienen, hielten verschiedene Chemiker von grofser Erfahrung und bedeutendem Wissen dieselben einfach für wertlos; nur zu bald mufsten sie sich jedoch überzeugen, dafs sie einen entschiedenen Mifsgriff gethan hatten, da diese Farbstoffe einen glänzenden Erfolg errangen. Bis zur Einführung derselben in die Industrie hielt man jeden Farbstoff, der nicht widerstandsfähig gegen Säuren war, für praktisch unbrauchbar.

Dies war und ist auch heute noch vollkommen korrekt, so weit es sich um Farbstoffe für Seide und Wolle handelt, das Kongorot ist aber ein Farbstoff, der speziell und ausschliefslich für die Baumwollenfärberei bestimmt ist, und dessen Empfindlichkeit gegen Säuren mehr als aufgewogen wird durch die neue und überraschende Eigenschaft, die ungebeizte Baumwolle zu färben. Die letztere Eigenschaft war es denn auch, die das Kongo zu einem so bevorzugten Günstling des Baumwollenfärbers gemacht hat.

Dem Kongo folgte bald eine Reihe verwandter Farbstoffe, von denen einige widerstandsfähiger gegen Säuren sind; sie sollen hier nicht einzeln aufgeführt werden, hervorgehoben sei nur, dafs der Baumwollenfärber mit denselben eine ziemlich grofse Reihe von Farbenschattierungen, vom blassen Gelb bis zum Violett und tiefen Indigoblau ohne Beize, im gewöhnlichen Seifenbade auf Baumwolle erzeugen kann. Alle diese Farbstoffe sind Abkömmlinge des Benzidins oder Diamidodiphenyls, einer Base, die früher wenig Anwendung in der Farbentechnik fand, heute aber in grofsen Quantitäten dargestellt wird.

Eine sonderbare und beachtenswerte Thatsache ist die, dafs die Farbstoffe der Kongogruppe, auf der Faser aufgefärbt, sich andern Farbstoffen gegenüber, die an und für sich gar keine Verwandtschaft zur Baumwolle besitzen, wie Beizen verhalten. Auf diese Weise ist es möglich, die mittels Kongofarbstoffen erzeugten Färbungen mit andern Farbstoffen zu nüancieren, indem man das mit Kongo etc. gefärbte Gewebe in ein geeignetes Bad eines andren basischen Farbstoffes bringt. Diese Eigenschaft erweitert die Anwendbarkeit dieser Azofarbstoffe sehr.

Eine andre Eigenschaft dieser interessanten Farbstoffe, welche noch zu wenig bekannt ist und nicht genügend gewürdigt wird, ist die Fähigkeit derselben sich ätzen zu lassen. Eine verdickte, mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Zinnsalz, oder noch besser eine verdickte Zinnacetatlösung ätzt, auf vorher mit Kongo gefärbtes Gewebe aufgedruckt, ein reines Weifs. Setzt man der Ätzpaste einen gegen

Zinnsalz beständigen Farbstoff zu, so können auf diese Weise verschiedene Ätzungen erhalten werden; so sind denn auch bereits Imitationen der bekannten Türkischen Muster, durch Zusatz von Indophenol, Kreuzbeerenextrakt, Preufsischblau etc. hergestellt worden, die sich von den echten Artikeln einzig durch ihr Verhalten gegen Säuren unterscheiden lassen.

Ein andrer interessanter Fortschritt ist von der Firma Cassella & Co. in Frankfurt a. M. gemacht worden, indem dieselbe eine Naphtoldisulfosäure in absolut reinem Zustand dargestellt hat, welche den wesentlichen Bestandteil des schon seit einer Reihe von Jahren bekannten sogenannten G-Salzes der Firma Meister, Lucius & Brüning bildet. Das G-Salz dient neben dem isomeren R-Salz zur Herstellung von Ponceaux. Dadurch, dafs die Säure des G-Salzes von Cassella & Co. absolut rein erhalten worden ist, konnten mit ihr eine Reihe von Azofarbstoffen dargestellt werden, die sich von den erwähnten Ponceaux so bedeutend, was Reinheit und Feuer betrifft, unterscheiden, dafs man sie praktisch als neue Farbstoffe bezeichnen mufs. Auf diese Weise entsteht mit dem Diazoprodukt der Naphtionsäure das Ponceau 4 R. Ein andres dieser Produkte ist das Ponceau 6 R., das in Form von schön ausgebildeten Kristallen in den Handel kommt. Alle diese Körper sind durch grofse Lichtechtheit ausgezeichnet, die weit diejenige von ähnlichen Farbstoffen übertrifft. Ihre Anwendung ist indessen nicht ganz so einfach; es mufs beispielsweise, um schöne, feurige Töne zu erzielen, ein Überschufs von Alaun in den Färbebädern vermieden werden. (*Textile Colorist.* 1887. 25. *Ind.-Bl.* 1887. 105.)

Preisermäfsigung flüssiger Kohlensäure. Nach den Mitteilungen der Lieferanten von flüssiger Kohlensäure hat das Reichsgericht die frühere Entscheidung des Patentamtes zu ungunsten der Aktiengesellschaft für Kohlensäureindustrie bestätigt, so dafs die Lieferung der flüssigen Kohlensäure nunmehr der freien Konkurrenz unterworfen ist. Vom rein menschlichen Standpunkte wollen wir denen unser Mitgefühl nicht versagen, die mit grofsen Anstrengungen und pekuniären Opfern eine Industrie ins Leben gerufen haben, welche in gesundheitlicher, wie ökonomischer Beziehung der Allgemeinheit, dem Gastwirtsstande insbesondere, Nutzen gebracht hat. Vom Standpunkte des Gastwirtsgewerbes jedoch müssen wir unsrer Freude Ausdruck geben, dafs die Schranken des Monopols gefallen sind, und dafs die flüssige Kohlensäure nunmehr wesentlich billiger geworden ist. Mit anerkennenswerter Offenheit ist übrigens schon früher von der Aktiengesellschaft für Kohlensäureindustrie darauf hingewiesen, dafs sie nach Fall des Patents in der Lage wäre, eine grofse Ermäfsigung eintreten zu lassen, weil sie dann von den mit dem Patente verknüpften Lasten und Abgaben ebenfalls befreit wäre. Durch die jüngst getroffene Entscheidung des Reichsgerichts ist nun dieser längst ersehnte Fall eingetreten: von allen Lieferanten sind die Preise wesentlich herabgesetzt, so dafs nunmehr die wirklich praktische Einrichtung des Bierausschanks mittels flüssiger Kohlensäure in weit höherem Mafse als bisher eingeführt werden dürfte. (*Ind.-Bl.* 1887. Nr. 14.)

Über das Nachdunkeln und Nachgelben der Ölfarben, von Friedr. Kröh. Vielfach wurde in Zeitschriften, wie auch in Büchern das Nachdunkeln der Ölfarben zum Gegenstande mannigfacher Erörterungen genommen. Eine richtige Aufklärung ist in dieser Sache noch nicht gewonnen und veranlafst dies den Verf. folgendes festzustellen:

Allgemein bekannt ist, dafs die Farben einen dunkleren Ton annehmen, sobald sie mit Öl oder Firnis vermischt werden, und zwar immer so lange, bis jene gesättigt und die Luft daraus vertrieben ist; dann aber hört das Dunklerwerden auf, selbst wenn ein doppeltes, ja dreifaches Quantum Öl zugemischt würde.

Dafs reines Öl (Leinöl oder Mohnöl) auf eine Glasplatte gestrichen, farblos auftrocknet, ist wiederum bekannt, warum soll es nun in Verbindung mit Farben nachdunkeln? Würde man sagen nachgelben, so wäre es wohl sachlich richtiger. Öl (besonders Leinöl) nimmt zwar nach langen Jahren wieder einen gelblichen Ton an, der aber durch Entziehung des Lichtes bei Bildern oder angestrichenen Gegenständen bewirkt wird.

Verdeckt man z. B. einen Bleiweifs- oder Kremserweifsanstrich mit einem

undurchsichtigen Gegenstande, so wird er nach einiger Zeit gelb, noch später zieht sich dieser Ton ins bräunliche, während daneben, wo man das Weifs nicht verdeckt, das Nachgelben auch nicht stattfindet. Nimmt man später den Gegenstand von dem Weifs hinweg, läfst also das Licht wieder voll einwirken, so verschwindet der gelbe Ton allmählich wieder. Ebenso verhält es sich mit den andern Farben, wenn man es auch dort nicht so bemerkt.

Das Nachdunkeln der Farben erfolgt ungefähr nach 18—24 Monaten, bis dahin ist aber das Öl vollständig trocken und eine Einwirkung der freien Fettsäuren auf die Farben nicht mehr möglich, sie bleiben, wie sie sind. Sofort nach dem Trocknen, wobei allein eine Veränderung durch das Öl und dessen Zersetzung stattfinden könnte, ist aber keinerlei Nachdunkeln ersichtlich. Namentlich bei Lackfarben kann man genau erkennen, dafs das reine Öl nicht nachdunkelt, denn gerade an alten Gemälden sind diese immer sehr abgeblafst, es müfste sich also hier die Wirkung des Öles am meisten nachweisen lassen. Keineswegs liegt es an einem gröfseren Ölzusatz, wenn die Farben nachdunkeln, sondern beruht auf Anwendung von bleihaltigen Ölfirnissen, Sikkativen und Kopalpräparaten oder Zusätzen, die gar nicht zum Öl gehören. Farben mit einem zu grofsen Kalkgehalt dunkeln ebenfalls nach.

Kopalpräparate werden ebenfalls gelb, dann braun, durch das Licht aber nicht heller, wodurch man imstande ist, das Nachgelben dieser und der Öle unterscheiden zu können.

Bei dem Nachgelben ist immer nur die Oberfläche in Leidenschaft gezogen und ermöglicht eine leichte Entfernung, falls man nicht abwarten mag, bis das Licht sein Werk gethan. Das Nachdunkeln dagegen geht durch die ganze Farbenschicht und ist nicht mehr zu entfernen.

Nur bei der weifsen Farbe ist das Nachgelben eigentlich wirklich sichtbar, bei Gelb und Rot kann man es natürlich nicht beobachten. Bei Blau, Braun und Schwarz zeigt sich, von der Seite gesehen, ein grünlicher Schimmer.

Man sollte auch nicht das Nachgelben des Firnisses mit dem des Öles verwechseln, was leider sehr oft vorkommt. Ersteres übt zwar auf Gemälde dieselbe Wirkung aus, wird aber durch andre Ursachen herbeigeführt, deren Erörterung hier zu sehr abschweifen hiefse.

Die Öle wirken auf die Farben nicht derart ein, dafs sie, wie beim Brennen von Oker, Terra di Siena, Umbra etc., welche Metalloxydhydrate enthalten, deren Hydratwasser ausscheiden und dadurch, ähnlich wie beim Glühen, einen dunkleren Ton hervorbringen.

Wenn also Farben nachdunkeln oder mifsfarbig werden, so bedingt das eben ihr zu grofser Kalkgehalt, oder die Anwendung von bleihaltigen Sikkativen, Firnissen etc. Gelben dagegen Farben nach, so war lediglich die Entziehung des Lichtes schuld.

Eine taugliche Malerfarbe erhält man, wenn sie vor allen Dingen vollständig mit Öl durchdrungen ist, sonst ist sie matt und unscheinbar. Für die Malerei darf sie dagegen auch nicht zu viel Öl enthalten, sonst würde sie fliefsen. Manche Farben bedürfen etwas mehr Öl, wie z. B. Kobaltgrün (Rinmansgrün), das, wenn es zu dick gehalten wird, gar keine brauchbare Farbe abgibt, sondern erst bei richtiger Verdünnung. Sollen Farben möglichst wenig Öl enthalten, dabei aber doch vollständig gebunden sein, müssen sie zuvor in den erreichbar feinst verteilten Zustand gebracht und wieder vollständig getrocknet sein.

Alsdann reibt man sie mit Öl feinstens ab, setze aber weder Wachs, Talg, noch Glycerin zu. Der Unterschied der Ölaufnahme bei so fein präparierten Farben und bei gewöhnlichen ist schon bedeutend, er beträgt nämlich 15—30 p. z. Ein Vermischen jeder Farbe mit Öl, ehe sie gerieben wird, geschieht derartig, dafs man jedes einzeln abwiegt, nachher in kleinen Portionen dem Öl zurührt und alsdann reibt; wird hierbei die Farbe zu dünn, mufs man selbstverständlich so lange zusetzen, bis man die richtige Konsistenz gefunden hat. Das gilt namentlich für Zinkweifs, Zinkgelb und zinkhaltige Farben, die bei dem Reiben sehr dünn werden, so dafs man benötigt ist, abermals trockene Farbe zuzusetzen.

Andre Versuche, um einen geringeren Ölgehalt in der Farbe zu erzielen, z. B. stundenlanges Erwärmen etc., sind verkehrt, ganz abgesehen davon, dafs durch dieselben die Farben sehr verteuert werden, es sind vielmehr auch Ver-

änderungen zu befürchten. Jede Neuerung, welche dazu dienen soll, der ohnedies mageren Farbe für Kunstmaler durch Thonerde, Kreide, Talkerde etc. Öl zu entziehen, um die Farbenschichten schneller auszutrocknen, ist zu verwerfen. Will man aus besonderen Gründen einen Teil Öl aus der Farbe weglassen, so muſs doch für diesen Teil ein Ersatz geschaffen werden. Ohne genügendes Bindemittel hat die Farbe gar keinen Zusammenhang und erscheint matt. Jedes Farbeteilchen schwebt sozusagen in dem Öle.

Die Hauptsache bei der Ölfarbenbereitung ist und bleibt, daſs man nur reines, bestes Material verwendet, und je einfacher, aber sorgfältiger sie hergestellt werden, in um so besserer Beschaffenheit erhält man sie. Zu Bleifarben, Umbra, Manganbraun nehme man reines Mohnöl, zu den weniger gut trocknenden Farben gereinigtes Leinöl, zu Krapplack und andern Lackfarben und Schwarz setze man dem gereinigten Leinöle 1—2 p. z. bleifreies Trockenöl zu. Alle Fabrikanten, welche Ölfarben für Kunstmalerei liefern und denen daran liegt, nur gute Ware abzusetzen, sollen sich durch die neueren Experimente nicht beeirren lassen, sondern wie bisher fortfahren, ihre Farben auf das Beste herzustellen, und sie werden dann sichere Erfolge haben.[1] (*Industr.-Bl.* 1887. 129.)

Über Moschus. Die neuerdings in London eingetretene Preiserhöhung des Moschus gibt *Chemist u. Drugg.* Veranlassung zu einer Besprechung der Gewinnungs- und Handelsverhältnisse dieser Drogue. Der eingetretene Mangel an guter Ware, heiſst es daselbst, wird von mancher Seite den Maſsregeln chinesischer Beamten zugeschrieben, welche, um dem stark verfolgten Moschustier Ruhe und Zeit zur Vermehrung zu gewähren, die Jagdzeit beschränkt haben. Es erscheint sehr fraglich, ob eine solche Beschränkung, wenn sie angeordnet worden wäre, durchgesetzt werden könnte; man weiſs, daſs die Autorität der chinesischen Behörden in den entlegenen Gebieten, die das Tier bewohnt, eine sehr geringe ist, daſs auſser dem der hohe Wert des Artikels unbedingt zur Wilddieberei verleiten würde. Auſserdem ist China keineswegs die ausschlieſsliche Heimat des Moschushirsches, welche sich vom Altaigebirge an der sibirischen Grenze bis zu den südlichen Abhängen des Himalaya erstreckt, Assam, Shan und Tonkin, also groſse Gebiete auſserhalb der chinesischen Oberhoheit umfaſst. Thatsächlich wird der feinste Moschus von Shangai aus versandt, möglicherweise verdankt dieser Ort dies der Nähe der chinesischen Stadt Nanking, welche seit Jahren der Zentralpunkt zu sein scheint, wo der Moschus besonders aus den Provinzen Se-chuen und Thibet in den Handel gelangt. Eine von der chinesischen Regierung verfügte Einschränkung der Jagd könnte daher die Exportroute nach Ruſsland oder Britisch-Indien verlegen, ohne daſs die Zufuhr sich wesentlich vermindern würde.

Es sollen Versuche angestellt worden sein, das Moschustier in Gefangenschaft zu züchten, sie sollen aber erfolglos geblieben sein; die Gewohnheiten des Tieres scheinen die Möglichkeit der Züchtung ganz auszuschlieſsen. Es bewohnt schattige Bergwälder, kommt selten in Höhen unter 8000′ vor, ist dagegen am häufigsten in Gegenden von 10—14000′ Höhe, an der Schneegrenze. Es lebt nicht in Herden, sondern paarweise, ruht tagüber in seinen Verstecken und streift des Nachts umher. An Schnelligkeit und Kletterkraft gleicht es der Gemse. Seine Jagd ist daher mühsam und beschwerlich. Es vermehrt sich nur langsam, indem das Weibchen 1—2 Junge wirft. Folgende Zahlen werden einen Begriff geben von der enormen Zahl jährlich erlegter Tiere: Ein chinesischer Moschusbeutel wiegt durchschnittlich 394 Gran; aus Shangai wurden 1885 48336 Unzen exportiert, danach berechnet sich die Zahl der erlegten Tiere auf 53673. Dies ist jedoch nur die Hälfte des exportierten Moschus. Ein groſser Teil desselben stammt von unerwachsenen Tieren; der Beutel, der sich nur am Bock findet, enthält zuerst

[1] Die Ursache des Nachdunkelns bleihaltiger Ölfarben oder mit bleihaltigen Firnis angeriebener Malerfarben ist vom Verf. nicht erklärt worden. Sie besteht darin, daſs, besonders in geschlossenen Räumen, sich Schwefelblei — welches in dünnster Schicht gelb erscheint — bildet. Dem Lichte ausgesetzt, wird das Schwefelblei zu weiſsem Bleisulphat oxydiert.

eine gelbliche dicke Flüssigkeit, welche erst im dritten Jahre des Tieres brauchbare Beschaffenheit annimmt, unter diesem Alter ist es nutzlos, dasselbe zu töten.

Infolge dieser Umstände steigen die Moschuspreise von Jahr zu Jahr. Eine zeitweilige Ermäfsigung könnte eintreten infolge einer Annexion Ober-Burmahs von seiten Englands und der Ausbreitung des russischen Einflusses in Zentralasien. Dasselbe gilt von den zentralasiatischen Hochländern, welche von dem Tiere bewohnt werden, das den sogen. karbadinischen Moschus liefert. Dieser jedoch, der teils von chinesischen Häfen aus, teils über Rufsland in den Handel gelangt, wird kaum jemals den Preis von Tonkinmoschus erreichen. Grofse Mengen von körnigem Moschus werden von Britisch-Indien exportiert; viel davon ist wertloser Abfall, dagegen existieren auch einige Firmen, Symes & Co. in Simla, welche eine Ware erster Qualität liefern. Frankreich scheint von allen Ländern den meisten Moschus zu verbrauchen; es importierte 1880 729½ kg; die Ver. Staaten konsumieren jährlich durchschnittlich 6883 Unzen.

Man hat geglaubt, im Fall von Erschöpfung der Zufuhren von asiatischem Moschus ein Substitut in dem Produkt der amerikanischen Moschusratte zu finden, welche hauptsächlich ihres Felles wegen gejagt wird, während der Moschus nur als Nebenertrag zu betrachten ist. Dieser Moschus kann zum Parfümieren von Seifen und ähnlichen Zwecken dienen, obwohl er immer nur ein schwacher Ersatz des chinesischen Artikels ist. Auch eine in Westindien einheimische Ratte und eine Antilope in Nordafrika verdienen als mögliche Ersatztiere für den Moschushirsch Beachtung. Es wurde auch behauptet, dafs ein Posten Moschus, von Alligatoren des Mississippi stammend, in den Handel gebracht worden sei. Die Beutel seien klein gewesen, der Geruch von wirklichem Moschus etwas verschieden, ähnlich dem Zibeth, aber zu Parfümeriezwecken geeignet. (*Deutsch-Amerik. Apoth.-Ztg. Industr.-Bl.* 1887. 117.)

Erkennung von Silber, Nickel und Zinn in dünnen Schichten auf Metall, von Lovitor. Silber, Nickel und Zinn lassen sich, in dünnen Schichten, auf andre Metalle niedergeschlagen, schwer analytisch nachweisen. Lovitor gibt einige einfache Unterscheidungsmerkmale an, welche zum Teile auf der Erscheinung der Anlauffarben beruhen. Hält man eine Probe des zu untersuchenden Gegenstandes in die Flamme eines Bunsenbrenners, so zeigen folgende Färbungen:

Nickel = Gelblich grau, deutlich violetten Schimmer, blau mit schwarzem Schimmer (charakteristisch), grau mit grünem Schimmer.

Zinn = Gelbgrau, vorübergehend violetten Schimmer, grau mit getüpfelter Oberfläche, rauhe Oberfläche mit deutlich gelben Flecken.

Silber = Kleine violette und weifse Punkte, plötzlichen Übergang in grau mit weifsen Punkten, gelblich graue rauhe Oberfläche.

Ein andres Verfahren besteht darin, dafs man die zu untersuchende Probe etwa 10 Minuten in eine kochende konzentrierte Kochsalzlösung taucht; nach dem Herausnehmen zeigt Nickel rötlich violette Färbung, Zinn kaum merkliche graue Färbung und Silber gar keine Veränderung. Schliefslich wird auch noch das Verhalten der drei Metalle gegen schwach erwärmtes verdünntes Schwefelammonium zu ihrer Unterscheidung benutzt: Silber wird schwarz, Zinnüberzug wird aufgelöst und Nickel bleibt unverändert. (*Génie civil.* 1886/87. **10.** 198. *Dingl. polyt. Journ.* 1887. **264.** 48.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 20. VII. Jahrgang. 21. Mai 1887.

Original-Abhandlungen.

Aus dem Laboratorium der Preſsburger Handelsakademie.

Neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Stärke.

Der ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 13. Dezember 1886 und am 18. April 1887.

Ich habe in meiner Praxis oftmals Gelegenheit gehabt, mich mit den verschiedenen Stärkebestimmungsmethoden zu beschäftigen. In der Budapester chemischen Versuchsstation habe ich die Allihnsche Methode benutzt; nachdem aber Märcker und Delbrück[1] behauptet haben, daſs in den Getreidearten bei der direkten Invertierung auch die Cellulose teilweise in Zucker verwandelt wird (nach Delbrück wurden beim Roggen um 7,65 p. z., beim Mais um 4,50 p. z., beim Futtermehl um 18,80 p. z. höhere Zahlen gefunden), muſsten wir infolge dessen mit derartigen Bestimmungen aufhören und eine solche Methode suchen, bei welcher diese Fehler vermieden werden.

Märcker publizierte im Jahre 1884 eine Methode, bei welcher die Fehler vermieden werden könnten. Seine Methode beruht auf der Eigenschaft der Diastase, daſs sie unter günstigen Umständen die Stärke verflüssigt und in Lösung bringt. Wenn diese Lösung von den übrigen Bestandteilen durch Filtrieren befreit wird, so kann man mit Salzsäure ohne Gefahr invertieren.

Theoretisch scheint diese Methode sehr gut zu sein, weil sie auf die Spiritusfabrikation gegründet ist, aber die Ausführung ist an so viele Bedingungen gebunden, daſs die Bestimmung manchmal beinahe unmöglich wird.

Unter diesen Schwierigkeiten genügt so viel zu erwähnen, daſs die Getreidearten sehr fein gemahlen werden müssen (was bei Mais zu den gröſsten Schwierigkeiten gehört), ferner muſs man die aufgelöste

[1] Märcker, *Handbuch der Spiritusfabrikat.* 4. Aufl.

Stärke noch warm und sehr rasch filtrieren, damit beim Erkalten keine Stärketeile unlöslich ausscheiden sollen. Die letztere Bedingung ist so schwierig auszuführen, dafs der Analytiker immer darüber im Zweifel ist, ob bei der Behandlung keine Stärke in unlöslichem Zustande zurückgeblieben ist. Deshalb darf man mit einer Bestimmung nicht zufrieden sein und erreicht manchmal erst nach 3—4 Versuchen übereinstimmende Resultate. Die Durchführung dieser Methode nimmt daher viel zu viel Zeit in Anspruch.

Der grofse Fehler der sämtlichen Methoden besteht darin, dafs die Stärke erst nach der Invertierung bestimmt wird, was man immer erst durch Kochen mit verdünnten Säuren erreichen kann. Und dadurch werden wir einen viel gröfseren Fehler begehen, als wenn die Cellulose verzuckert wird.

Franke[2] hat schon im Jahre 1882 darauf aufmerksam gemacht, dafs die Stärke, oder der aus ihr gebildete Zucker, bei höherem Druck (3—$3^1/_2$ Athmosphären) teilweise zersetzt wird. So hatte er bei seinen Versuchen mit Maltose 7,4 p. z. Verlust. Ebenso beweisen meine Versuche[3], dafs bei höherem Druck und auch bei Invertierung Zucker zersetzt wird. Zu diesen Versuchen habe ich chemisch reinen Traubenzucker (99,84 p. z.) benutzt. 1. habe ich die nach Märckers Verfahren bestimmten Mengen Zucker in 100 ccm Wasser aufgelöst, 10 ccm Salzsäure (1,165 spez. Gew.) zugegeben und mit Beobachtung der wünschenswerten Vorsichtsmafsregeln $2^1/_2$ Stunden lang gekocht. Nach der Untersuchung waren nur noch 96 p. z. Zucker zurückgeblieben. 2. Dieselbe Menge Zucker wurde in einer Druckflasche mit 30 ccm 1prozentiger Milchsäure und 20 ccm Wasser gemischt und $2^1/_2$ Stunden lang bei 3—$3^1/_2$ Athmosphären erhitzt. Nach dem Erkalten habe ich die Lösung in eine Kochflasche gebracht, mit Wasser auf 200 ccm verdünnt, 20 ccm Salzsäure (1,165 spez. Gew.) zugegeben und dann nach dem obigen Verfahren weiter behandelt. Bei diesem Versuche sind nur noch 91,3 p. z. Zucker zurückgeblieben, die übrigen Teile sind zersetzt worden.

M. Conrad und M. Guthreit[4] in ihren Versuchen beweisen, dafs die Dextrose und hauptsächlich die Levulose bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (ca. 7 p. z.) ganz in Huminsubstanzen, in Acetopropionsäure und in Ameisensäure zersetzt werden.

Endlich wird 9,5 g Rohrzucker mit 800 ccm verdünnter Salzsäure (0,72 g HCl) 30 Minuten lang erwärmt, nach Soxhlet[5] ganz glatt invertiert, aber bei längerem Kochen zersetzte sich eine beträchtliche Menge Zucker.

Hiernach ist es klar, dafs Stärkebestimmungsmethoden, welche auf Invertierung beruhen, keine befriedigenden Re-

---

[2] Wagner, *Jahresbericht.* 1882. 874.
[3] *Jelentése a budapesti m. kir. vegykisérleti állomásnak.* 1885.
[4] *Berichte d. D. chem. Gesellschaft.* **19.** 2569.
[5] *Journal für prakt. Chemie.* **21.** 235.

sultate ergeben werden. Daher war mein ganzes Streben dahin gerichtet, eine solche Methode zu finden, bei welcher die Stärke direkt bestimmt werden kann.

Zu meinen Versuchen habe ich als Ausgangspunkt die Publikation von ZULKOWSKY[6] über die lösliche Stärke sehr gut benutzen können. Unter den Eigenschaften der löslichen Stärke bemerkte er, daſs das Barytwasser in Stärkelösung einen unlöslichen Niederschlag hervorbringt. Zuerst wollte ich demnach über die Zusammensetzung des Niederschlages einen sicheren Beweis erwerben, ferner mich davon überzeugen, ob die Zusammensetzung in jedem Verhältnisse dieselbe ist. Deshalb habe ich nach ZULKOWSKYS Verfahren die lösliche Stärke von Kartoffelstärke dargestellt, hierauf in Wasser gelöst und überschüssiges Barytwasser zugegeben. Von dem gebildeten Niederschlag wurde die Flüssigkeit abgezogen, und mit Alkohol[7] so vielmal gewaschen, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch war. Jetzt wurde der Niederschlag auf die Filter gebracht, mit Äther einigemal ausgewaschen und endlich getrocknet.[8] Zur Untersuchung der Zusammensetzung des Niederschlages habe ich von der bei 100° ausgetrockneten Verbindung 2,0275 g abgewogen, mit Salzsäure invertiert und dann die Lösung auf 250 ccm gebracht. Von diesen wurde in 50 ccm das Barium mit Schwefelsäure abgeschieden. Das Gewicht des Bariumsulfats ist 0,1235 g, welches entspricht 19,97 p. z. BaO. Hiernach sollte die Verbindung die folgende Zusammensetzung haben:

$$BaO \,.\, C_{24}H_{40}O_{20}$$

weil der berechnete Wert des Bariumoxydes 19,10 p. z. ist. Die Differenzen zwischen den Resultaten stammen von einer geringen Menge gebildeten Bariumkarbonats her.

Bei meinen weiteren Versuchen habe ich die Erfahrung gemacht, daſs nicht nur die in Wasser lösliche, sondern auch die verkleisterte Stärke einen unlöslichen Niederschlag bildet, dessen Zusammensetzung dem obigen sehr ähnlich ist. Von Weizenstärke, welche ich mit Wasser 30 Minuten lang verkleisterte, ergab sich mit Barytwasser die obige Verbindung, insofern ich bei der Analyse 19,8 p. z. BaO fand.

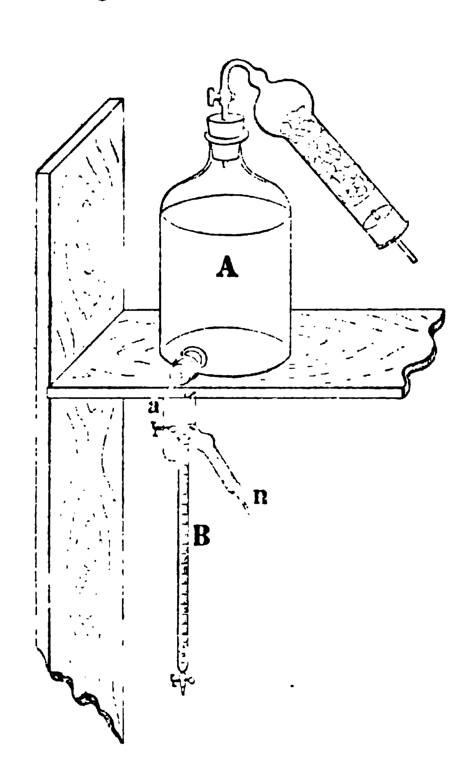
Diese Barytstärkeverbindung ist — wie ich oben bemerkte — in Wasser etwas löslich und dabei zersetzt sie sich in ihre ursprünglichen Bestandteile, weil die Lösung alkalisch wird und mit Jod sich blau färbt. Aber bei Gegenwart von Alkohol, oder überschüssigem Barytwasser ist sie ganz unlöslich. Ein 45prozentiger Alkohol ist genügend, aus sehr verdünnten Lösungen die Barytstärke vollständig abzuscheiden.

Von diesen Versuchen ausgehend, habe ich den Weg — welcher am leichtesten zum Ziel führen möchte — gefunden und dachte ich die Stärkebestimmung in folgender Weise volumetrisch auszuführen:

---

[6] WAGNER, *Jahresbericht*. 1878. 753.
[7] Der Niederschlag ist in Wasser etwas löslich.
[8] Das Auswaschen des Niederschlages muſs in Kolben ausgeführt werden, damit das Barytwasser keine Kohlensäure absorbiert.

Bestimmte Mengen Stärke werden mit Wasser verkleistert, dann mit dem bekannten Volumen titriertem Barytwasser versetzt und mit 45prozentigem Alkohol auf ein bestimmtes Volumen gebracht, zusammengemischt und nach dem Absetzen des Niederschlages, von der reinen Lösung ein Teil mit Säure zurücktitriert.



Nachdem ich auf diesem Wege günstige Resultate erreichte, habe ich die Methode in folgendem zusammengestellt:

Circa 1 g Stärke wird abgewogen, mit Wasser in einen 250 ccm weiten Meſskolben gebracht, mit Wasser auf ungefähr 150 ccm verdünnt und im kochenden Wasserbade 1/2 Stunde lang unter öfterem Umrühren verkleistert; hierauf werden in die noch warme Flüssigkeit mittels eines dazu gehörigen Apparates (s. Abbildung)* 50 ccm Barytwasser zugeschüttet, der Meſskolben gut verschlossen 2 Minuten lang geschüttelt, und endlich der Inhalt mit 45prozentigem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, zusammengemischt und abkühlen gelassen. Nach dem Abkühlen wird das fehlende Volumen mit Alkohol wieder bis zur Marke aufgefüllt, zusammengemischt und auf einige Minuten beiseite gestellt.

Nach 10 Minuten hat sich in dem Meſskolben so viel reine Lösung angesammelt, daſs man davon 50 ccm sehr leicht pipettieren kann. Das abgemessene Volumen wird mit Phenolphtaleïn versetzt und mit 1/10-Normalsalzsäure zurücktitriert.

Solange wir die Flüssigkeit in dem Kolben klären lassen, titrieren

---

* Figurenerklärung. *A* ist eine mit Tubus versehene 2—3 l fassende Flasche, welche oben durch einen Gummistopfen mit einer Calciumoxydröhre versehen und unten wieder durch einen Gummistopfen mit einer Glasröhre (*a*) verbunden ist, welche durch einen Gummischlauch mit einer in 0,1 ccm eingeteilten Bürette (*B*) von 50 ccm zusammenhängt. Die Gummiröhre ist durch einen Quetschhahn verschlieſsbar. Die Bürette ist oben mit einer KOH-Röhre verbunden, welche man bei (*n*) nach dem Benutzen des Apparates verschlieſsen kann.

wir 10 ccm von der Barytlösung[9] auch mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure. Weil die meisten destillierten Wasser Kohlensäure enthalten, welche grofse Fehlerquellen verursachen, müssen wir bei der Titerstellung immer gut ausgekochtes Wasser benutzen.

Die Differenz zwischen den beiden Titrierungen wird erst mit 5, dann mit 0,0324 (1 Aequ. Baryt entsprechende Stärke) multipliziert, und so erhalten wir die Stärkemengen in Grammen.

Die Methode habe ich zuerst nur bei reinen Stärken probiert und wie die nachstehenden Resultate zeigen, mit ziemlich gutem Erfolg:

Weizenstärke.

Stärke.	Wasser.	Asche.
84,32 p. z.	15,03 p. z.	0,079 p. z.
83,52 p. z.	15,07 p. z.	—
84,65 p. z.	—	—

Maisstärke.

Stärke.	Wasser.	Asche.
85,65 p. z.	13,83 p. z.	0,06 p. z.
85,85 p. z.	—	—

Reisstärke.

Stärke.	Wasser.	Asche.
79,87 p. z.	13,71 p. z.	0,05 p. z.
79,87 p. z.	—	—
80,43 p. z.	—	—
80,33 p. z.	—	—

Kartoffelstärke.

Stärke.	Wasser.	Asche.
77,27 p. z.	17,78 p. z.	0,25 p. z.
77,60 p. z.	—	—
78,24 p. z.	—	—
78,65 p. z.	—	—

Die Kartoffel- und Reisstärke waren nicht ganz rein, weil nach der Invertierung mit Salzsäure unlösliche Teile blieben, welche in ihren Eigenschaften mit der Cellulose identisch sind.

Nach diesen Resultaten liefs sich voraussehen, dafs, wenn die Methode mit reinen Stärken günstige Resultate lieferte, auch die stärkehaltigen Pflanzenteile, besonders die Getreidearten gute Resultate ergeben würden, umsomehr, da Dextrin mit Barytwasser[10] einen der Stärke ähnlich zusammengesetzten Niederschlag bildet.

Weil die bisher in Anwendung stehenden Methoden keine guten Resultate geliefert hatten, mufste ich zur Kontrollierung meiner Methode bei jeder einzelnen Substanz eine vollständige Analyse machen.

---

[9] Die Konzentration der Barytlösung soll mindestens 0,3 normal sein.
[10] Bei Gegenwart von Alkohol.

Unter den Analytikern sind bisher für die vollständigen Analysen keine bestimmten Methoden vereinbart, daher habe ich denjenigen Weg gewählt, welcher in meinem Laboratorium schon längere Zeit eingeführt ist, und dessen Zuverlässigkeit die Kontrollanalysen oftmals rechtfertigten.

Deswegen halte ich es nicht für unnötig, neben den Stärkebestimmungen kurz auch die Methoden bekannt zu machen, mit welchen die übrigen Bestandteile bestimmt werden.

Vor Beginn der Analyse werden die zu untersuchenden Körper in einer gut wirkenden Kaffeemühle sehr fein gemahlen und nur das Mehl zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile benutzt.

I. Die Stärkebestimmung.

Von dem Mehl werden circa 3 g abgewogen, mit Wasser in einem Porzellanmörser gewaschen und mit ein wenig Wasser gut zusammengerieben. Das stärkehaltige Wasser schüttet man in einen 250 ccm weiten Meſskolben, reibt den Rückstand wieder mit Wasser zusammen, schüttet das stärkehaltige Wasser wieder in den Kolben und wiederholt dies so lange, bis die Stärke zum gröſsten Teil ausgeschlämmt[11] ist; dann wäscht man den Rückstand auch in den Kolben und nun wird die Flüssigkeit bis circa 100 ccm mit Wasser verdünnt.

Wenn der zu untersuchende Körper sehr hart ist — wie Mais, Reis, Erbsen — so verwendet man zum Ausschlämmen der Stärke siedendes Wasser.

Ist die Flüssigkeit zum erwünschten Volumen verdünnt, so taucht man den Kolben in ein kochendes Wasserbad und läſst unter öfterem Umrühren 30 Minuten lang verkleistern. Nach der Verkleisterung wird die Flüssigkeit zur Zimmertemperatur abgekühlt, dann aus dem dazu eingerichteten Apparat 50 ccm Barytwasser hineingelassen, gut verschlossen und 2 Minuten lang geschüttelt.[12] Jetzt wird die Barytstärkeverbindung entstehen und damit sie ganz abscheidet, füllen wir den Kolben mit 45prozentigem Alkohol bis zur Marke, mischen durcheinander und stellen beiseite.

Nach kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung in groſsen Flocken aus und die darüber stehende Flüssigkeit wird ganz hell. Wenn aber die Lösung nicht durchsichtig ist, so schüttelt man wieder durch; worauf die Flüssigkeit sicher klar wird.

Nach 10 Minuten setzt sich der Niederschlag so stark, daſs man von der darüber stehenden Flüssigkeit 50 ccm herauspipettieren kann.

Wenn in der Flüssigkeit Niederschlagflocken schwimmen, was meist der Fall ist, so filtriert man einen Teil durch Glaswolle (die Glaswolle wird in eine Filtrierröhre gebracht und darf nicht sehr zu-

---

[11] Was man beim vierten bis fünften Schlämmen sehr leicht erreichen kann.

[12] Die Abweichung von der ersten Methode ist wegen des Proteingehalts der untersuchten Substanzen geschehen, welcher in der Wärme die Ausscheidung der Stärke verhindert.

sammengedrückt werden), von dem Filtrat nimmt man mit einer ganz trockenen Pipette[13] 50 ccm Flüssigkeit, setzt einige Tropfen Phenolphtaleïn zu und tritriert mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure.

Solange der Niederschlag sich setzt, werden wir den Titer des ursprünglichen Barytwassers bestimmen. Bei der Titerstellung mufs man die gröfste Sorgfalt beobachten, weil die Zuverlässigkeit der Resultate hauptsächlich von den 2 Titrierungen abhängig ist. Zur Titerstellung nimmt man immer 10 ccm Barytwasser und vermischt dasselbe mit 50 ccm gut ausgekochtem, destilliertem Wasser.

Die Stärkemengen werden aus den Resultaten der 2 Titrierungen in bekannter Weise berechnet.

Z. B. wir haben 3,212 g gemahlene Erbsen abgewogen, verkleistert und abgekühlt. Zu der kalten Flüssigkeit mischt man 50 ccm Barytwasser, schüttelt 2 Minuten lang und verdünnt mit 45prozentigem Alkohol bis zur Marke, mischt einigemal zusammen und stellt die Mischung 10 Minuten lang bei seite. Von der klar gewordenen Flüssigkeit nehmen wir mit einer getrockneten Pipette 50 ccm heraus und titrieren mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure. Verbraucht wurden 19,05 ccm.

Der Titer der 10 ccm Barytwasser ist 30,4 ccm.

Daraus 30,4—19,05 = 11,35 × 5 = 56,75 ccm × 0,0324 = 1,8387.

Es sind also in dem abgewogenen Quantum Erbsen 1,8387 g Stärke; entsprechend 57,29 p. z.

Nach diesem Verfahren beendigt man eine Analyse in $1^1/_4$ Stunde. Die Übereinstimmungen der nacheinander beendigten Analysen sind, wie die untenstehenden Beispiele zeigen, sehr befriedigend, nur die 2 Fehlerquellen, welche hier eintreten können, mufs man zu vermeiden suchen. Die erste dieser Fehlerquellen ist die schon oben bemerkte Titrierung, ein Fehler, welchem man bei etwas gröfserer Sorgfalt sehr gut ausweichen kann; die zweite liegt im Verkleisterungsprozefs. Wenn man nämlich die Flüssigkeit im Beginn der Verkleisterung nicht öfters zusammenmischt, so ballt sich das Ganze zusammen und bildet mehrere Klumpen, infolge dessen das Barytwasser mit den Stärketeilen nicht überall in Berührung kommen kann, welchen Fehler man aber sehr leicht dadurch vermeiden kann, dafs man die Flüssigkeit öfters gut zusammenmischt.

Die von mir ausgeführten Stärkeanalysen sind die folgenden:

1. Mais. a. Das Gewicht der Substanz ist 3 g; 50 ccm Filtrat erfordert 19,50 ccm $^1/_{10}$ normaler Salzsäure.

Zu 10 ccm Barytwasser sind 32,10 ccm Salzsäure nötig = 68,04 p. z. Stärke.

b. Das Gewicht der Substanz ist 3 g; das Filtrat erfordert 19,50 ccm Salzsäure = 68,04 p. z.

---

[13] Sämtliche Gegenstände, womit wir zu thun haben, müssen ganz trocken sein.

2. Buchweizen, geschält. a. Das Gewicht der Substanz ist 3 g; das Filtrat erfordert 20,0 ccm, und zu 10 ccm Barytwasser sind 32,3 ccm $^1/_{10}$ normaler Salzsäure nötig = 66,42 p. z. Stärke.

b. Das Gewicht der Substanz ist 3 g; das Filtrat erfordert 19,90 ccm Salzsäure = 66,96 p. z.

c. Das Gewicht der Substanz ist 3 g; das Filtrat erfordert 19,90 ccm Salzsäure = 66,96 p. z.

3. Kornmehl. a. Das Gewicht der Substanz ist 1,5 g; das Filtrat erfordert 24,50 ccm, und zu 10 ccm Barytwasser sind 31,25 ccm $^1/_{10}$ normaler Salzsäure nötig = 72,90 p. z. Stärke.

b. Das Gewicht der Substanz ist 1,5 g; das Filtrat erfordert 23,95 ccm, und zu 10 ccm Barytwasser sind 30,70 ccm Salzsäure nötig = 72,90 p. z.

c. Das Gewicht der Substanz ist 1,5 g; das Filtrat erfordert 24,0 ccm Salzsäure = 72,36 p. z.

4. Gerste. a. Das Gewicht der Substanz ist 2,72 g; das Filtrat erfordert 19 ccm, und zu 10 ccm Barytwasser sind 30,70 ccm Salzsäure nötig = 69,68 p. z. Stärke.

b. Das Gewicht der Substanz ist 2,018 g; das Filtrat erfordert 22,0 ccm Salzsäure = 69,83 p. z.

c. Das Gewicht der Substanz ist 2,340 g; das Filtrat erfordert 20,8 ccm, und zu 10 ccm Barytwasser sind 30,80 ccm Salzsäure nötig = 69,22 p. z.

5. Weizenmehl. a. Es sind abgewogen 2,936 g; das Filtrat erfordert 17,08[14] ccm, und zu 10 ccm Barytwasser sind 30,4 ccm Salzsäure nötig = 73,49 p. z. Stärke.

b. Es sind abgewogen 2,903 g; das Filtrat erfordert 17,23[14] ccm Salzsäure = 73,49 p. z.

c. Es sind abgewogen 2,970 g; das Filtrat erfordert 16,92[14] ccm Salzsäure = 73,52 p. z.

d. Es sind abgewogen 3,032 g; das Filtrat erfordert 16,7 ccm Salzsäure = 73,22 p. z.

6. Erbsen. a. Es sind abgewogen 3,212 g; das Filtrat erfordert 19,05 ccm, und zu 10 ccm Barytwasser sind 30,4 ccm Salzsäure nötig = 57,24 p. z. Stärke.

b. Es sind abgewogen 2,969 g; das Filtrat erfordert 19,95 ccm, und zu 10 ccm Barytwasser sind 30,35 ccm Salzsäure nötig = 57,29 p. z.

II. Bestimmung des Wassers.

In einer Platinschale werden 4—5 g Substanz abgewogen und bis zum konstanten Gewicht bei 105° C. getrocknet.

III. Bestimmung der Asche.

Die oben ausgetrocknete Substanz wird mit einer Bunsenlampe verbrannt und vollständig eingeäschert.

---

[14] Bei diesen 3 Titrierungen sind 0,08—0,03 und 0,02 ccm als Korrekturen zu berücksichtigen. Indem ich nämlich die verkleisterte Flüssigkeit mit dem Barytwasser mischte, sind von der Bürette anstatt 50 ccm nur 49,7 und 49,8 ccm Barytwasser abgeflossen.

IV. Bestimmung des gesamten Proteïns.

Circa 1 g Substanz wird abgewogen und nach dem KJELDAHL-ASBÓTHschen Verfahren behandelt. Die erhaltenen Stickstoffprozente werden mit $\frac{100}{15,5}$ multipliziert.

V. Bestimmung des Rohfettes.

Man wiegt circa 10 g Substanz ab, füllt sie in eine aus Filtrierpapier verfertigte Hülse und extrahiert in einem SOXHLETschen Extraktionsapparat das Fett mit Äther.

VI. Bestimmung der Rohfaser.

Man wiegt etwa 3 g der zu untersuchenden Substanz ab, mischt sie mit 50 ccm 5prozentiger Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser bis 200 ccm und kocht 30 Minuten. Die Flüssigkeit wird durch eine Wasserstrahlpumpe filtriert, mit Wasser 1—2 mal gewaschen. An dem Filter gebliebene unlösliche Teile werden mit Wasser wieder in das erste Gefäſs zurückgewaschen, dann mit 50 ccm 5prozentiger Kalilauge gemischt, mit Wasser auf 200 ccm gebracht und während 30 Minuten wieder gekocht. Nach dem Kochen werden die in der Flüssigkeit schwebenden Celluloseteile auf einem tarierten Filter filtriert, mit Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Äther gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filter samt Inhalt wird eingeäschert und das Gewicht der Asche vom ersteren Gewicht abgezogen. Die Differenz gibt die Rohfaser.

Die von mir ausgeführten vollständigen Analysen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Gegenstand.	Wasser. p. z.	Asche. p. z.	Rohproteïn. p. z.	Rohfaser p. z.	Rohfett p. z.	Stärke. p. z.	Zusammen.
Mais	12,68	1,78	9,63	1,97	6,12	68,04	100,22
	—	—	9,58—9,69	—	—	68,04	p. z.
Buchweizen, geschält.	13,23	1,85	13,51	2,24	2,46	66,78	100,07
	—	—	—	—	—	66,96	p. z.
	—	—	—	—	—	66,43	
	—	—	—	—	—	66,96	
Kornmehl	11,55	1,17	11,56	0,94	1,55	72,72	99,49
	—	—	—	—	—	72,90	p. z.
	—	—	—	—	—	72,90	
	—	—	—	—	—	72,36	
Gerste	13,07	2,65	9,94	2,67	1,99	69,58	99,90
	—	—	—	—	—	69,83	p. z.
	—	—	—	—	—	69,23	
	—	—	—	—	—	69,68	
Weizenmehl	9,56	1,77	12,51	1,04	1,63	73,43	99,94
	—	1,78	—	1,09	—	73,49	p. z.
	—	—	—	1,02	—	73,49	
	—	—	—	—	—	73,52	
	—	—	—	—	—	73,22	
Erbsen	11,47	2,34	22,34	5,57	1,12	57,26	100,10
	—	—	—	—	—	57,24	p. z.
	—	—	—	—	—	57,29	

Wie die Analysen zeigen, kann man die günstigsten Resultate erreichen; dieselben zeigen aber auch, daſs die Zusammensetzung dieser Früchte nicht dieselbe ist, wie sie die älteren Analysen angeben.

Wenn wir die sämtlichen Handbücher — in welchen Getreideanalysen vorkommen — ansehen, finden wir unter den einzelnen Bestandteilen auch Zucker genannt, dessen Quantität oftmals auch 4 p. z. erreicht. Wie meine Versuche zeigen, scheidet das Barytwasser den Zucker in unlöslicher Form nicht ab, und so würden meine Analysen, wenn die untersuchten Substanzen Zucker enthielten, auffallende Differenzen ergeben haben. Aber auch sonst, wenn Zucker vorhanden wäre, würde im Filtrat mit Fehlingscher Lösung derselbe nachgewiesen werden können, was jedoch auch bei Anwendung gröſserer Mengen eingedunsteter Lösungen nie der Fall war.

Bei diesem Eindunsten habe ich übrigens bei den Erbsen einen Körper gefunden, welcher neben den allgemeinen Proteïnreaktionen mit Salzsäure aufgekocht beträchtliche Mengen alkalischer Kupferlösung reduzierte.

Wie die Versuchsthatsachen zeigen, lassen die auf diese Weise untersuchten Körper über ihre Zusammensetzung ein klareres Bild erblicken als bisher.

Preſsburg, Ende April 1887.

Prof. Dr. Alexander v. Asbóth.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über die einfachste Art der quantitativen Ermittelung des Natron- und Lithiongehaltes in einer Mischung von Lithiumkarbonat und Natriumkarbonat, von E. Holdermann. Die Methode gründet sich auf die Feststellung des Gewichtsverlustes, den das Lithiumkarbonat in der Glühhitze einmal allein und dann in der Mischung mit Natriumkarbonat erleidet. Bei den in dieser Richtung ausgeführten Versuchen stellte sich heraus, daſs der Gewichtsverlust, der beim Erhitzen des Lithiumkarbonats für sich bis zum Schmelzen eintritt, bis zu 2,15 p. z. beträgt, daſs dagegen beim Schmelzen einer Mischung von 1 Tl. Lithiumkarbonat mit 4 Tln. Natriumkarbonat ein Entweichen von Kohlendioxyd aus dem Lithiumkarbonat nicht stattgefunden hat. Das Erhitzen wurde bei schwacher Rotglühhitze vorgenommen und nicht unnötig über das Schmelzen hinaus ausgedehnt, jedoch bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

Die hierbei hinterbleibende Schmelze kann nur aus reinem Natriumkarbonat und Lithiumkarbonat bestehen, und da diese beiden in ihrer Molekulargröfse so sehr voneinander differieren und beide zweiwertig sind, so mufs man aus einem genau ausgeführten Alkalinitätstiter das relative Verhältnis derselben durch die untenstehende Gleichung mit 2 Unbekannten berechnen können.

Diese Bestimmung wurde nun auf folgende Weise ausgeführt:

2,502 g des Gemisches wurden in einem Platintiegel bis zur schwachen Rotglühhitze erwärmt und darin so lange erhalten, bis die Masse geschmolzen war und eine Gewichtsabnahme nach dem Erkalten im Exsikkator nicht mehr konstatiert werden konnte. Das Gewicht der so erhaltenen Schmelze betrug 1,771 g, der auf Konto des Kohlendioxyd- und Wassergehalts und der etwa noch anhaftenden hygroskopischen Feuchtigkeit zu schreibende Glühverlust 0,731 g oder 29,21 p. z.

Der Platintiegel wurde in eine geräumige Porzellanschale gestellt, zu der Schmelze 40 ccm Normalsalzsäure gesetzt und, nachdem hierdurch vollkommene Lösung von saurer Reaktion eingetreten war, die Porzellanschale im Wasserbade bis zum Entweichen des Kohlendioxyds erwärmt, der Platintiegel herausgenommen, sorgfältig mit Wasser in die Schale abgespült und nun unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator der Säureüberschufs mit genau stimmender Normalkalilauge zurücktitriert. Es waren hierzu 2,5 ccm erforderlich; mithin wurden 37,5 ccm zur Sättigung der alkalischen Schmelze verbraucht.

Bezeichnet man den Gehalt der Salzsäure pro ccm mit a, die Zahl der zur Sättigung verbrauchten ccm mit t, so wird die Chlorwasserstoffmenge durch at ausgedrückt. Wählt man ferner für das Verhältnis, in dem der Chlorwasserstoff Lithiumkarbonat anzeigt, $\frac{HCl}{{}^1/_2 Li_2CO_3} = a$, und für das gleiche Verhältnis des Natriumkarbonats $\frac{HCl}{{}^1/_2 Na_2CO_3} = \beta$, und für das Gewicht der alkalischen Schmelze die Bezeichnung A, so gelangt man, wenn man die in der in Arbeit genommenen Menge der Mischung zu suchende Menge von Lithiumkarbonat = x und die von Natriumkarbonat = y setzt, zu folgenden 2 Gleichungen, aus denen sich mit Leichtigkeit x und y berechnen lassen:

$$x + y = A; \; ax + \beta y = at.$$

Es ergibt sich hieraus für

$$x = \frac{\beta A - at}{\beta - a} \text{ und für } y = \frac{aA - at}{a - \beta}.$$

Für die obengenannte Menge von 2,502 g des Gemisches beträgt $A = 1{,}771$; $a = 0{,}0365$ g; $t = 37{,}5$; at mithin $1{,}36875$; $a = 0{,}9865$; $\beta = 0{,}6887$.

Führt man diese Werte in obigen Buchstabenausdruck ein, so erhält man für x, also Lithiumkarbonat, 0,5006 g oder in Prozenten

20,0 p. z.; y, also Natriumkarbonat, berechnet sich zu 1,2704 g oder 50,77 p. z.

Zusammenstellung:

Glühverlust (Kohlendioxyd, Wasser und Feuchtigkeit)	29,21 p. z.
Lithiumkarbonat	20,00 p. z.
Natriumkarbonat	50,77 p. z.
	99,98 p. z.

Wenn man nun den Glühverlust lediglich zu dem ermittelten Natriumkarbonat in Beziehung bringt, das Verhältnis auf Prozente berechnet und mit dem für Natriumbikarbonat stöchiometrisch berechneten Prozentverhältnissen vergleicht, so ergibt sich im ersteren Falle das Verhältnis 36,5 : 63,5, im andren ein solches von 36,9 : 63,1, also eine nicht nennenswerte Abweichung. Man wird daher dem Verf. Recht geben, wenn er das untersuchte Gemisch für ein solches von 1 Tle. Lithiumkarbonat mit 4 Tln. Natriumbikarbonat erklärt hat, und zwar müssen die beiden Körper in hohem Grade rein gewesen sein, was sich auch noch durch eine gewichtsanalytisch ausgeführte Kohlensäurebestimmung bestätigte. (*Arch. der Pharm.* 1887. **225.** 305.)

Über die Ausbeute der Essigsäure aus verschiedenen Holzarten, von A. JAKOWLEW. Zur Untersuchung wurden folgende Holz arten genommen: Eiche, Birke, Esche, Linde, Kiefer, Tanne, Birkenrinde und außerdem die Cellulose, welche aus Kiefern- und Birkenholz bereitet war. Die Bestimmung der Ausbeute an Essigsäure aus Cellulose wurde vorgenommen, um den Einfluſs der Zusammensetzung verschiedener Holzarten auf die Ausbeute zu erklären. Zur Darstellung der Cellulose wurden die Birken- und Kiefernspäne einige Tage mit einer Mischung von Salpetersäure und Salzsäure maceriert, der Rückstand mit verdünntem, wässerigem Ammoniak ausgekocht, mit Wasser gewaschen und bei 120° vollständig getrocknet. Obgleich man auf diese Weise keine vollkommen reine Cellulose gewinnt, so ist das erhaltene Produkt doch für den erwähnten Zweck vollständig geeignet.

Für jeden Versuch nahm man 20—47 g Holz in Form von Sägespänen, die vorher bei 120° vollständig getrocknet wurden. Die trockene Destillation führte man in einer mit Kühler verbundenen Glasretorte, welche in einem Bade von WOODschem Metalle erwärmt wurde, aus; in der Retorte und in dem Bade waren Thermometer eingesetzt. Als die Temperatur des Bades 150° erreichte, wurde die Erwärmung so langsam erhöht, daſs die Temperatur nicht mehr als um 1° in 1 Minute stieg. Nachdem die Temperatur 300° erlangt hatte, setzte man das Erhitzen ohne Thermometer fort, bis keine flüssigen Produkte mehr übergingen. Nach der Destillation wurde, um die von der Kohle zurückgehaltene Essigsäure zu sammeln, durch die Retorte Wasserdampf, der sich im Kühler verdichtete, geleitet und die erhaltene Flüssigkeit mit dem ersten Destillate vereinigt. Das Destillat wurde filtriert, um eine kleine Menge Teer von der wässerigen Flüssigkeit zu trennen. In der abfiltrierten Flüssigkeit wurde die Essigsäure

durch Titration mit Ätzbaryt und Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt. Die erhaltenen Zahlen (alle flüchtiigen Säuren als Essigsäure berechnet) sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Auf 100 Tle. Holz von

	Essigsäure	
	I.	II.
Linde	10,24	10,17
Birke	9,52	9,29
Aspe	8,06	8,37
Eiche	7,92	8,24
Kiefer	5,65	6,12
Tanne	5,24	5,09
Birkenrinde	2,20	2,38
Cellulose aus Birke	6,21	—
Cellulose aus Kiefer	5,07	—

Die Ergebnisse dieser Versuche bestätigen die bekannte Thatsache, daſs man aus Laubhölzern viel mehr Essigsäure als aus Nadelhölzern erhält. Die gefundenen Zahlen weichen aber von denen andrer Forscher ab, da die hier beschriebenen Versuche unter ganz andern Bedingungen ausgeführt sind. Da die Cellulose überhaupt weniger Essigsäure als fast alle Holzarten liefert, so sollte man meinen, daſs bei der trockenen Destillation des Holzes der gröſste Teil der Essigsäure aus dem sogen. Lignin entsteht; daher müſsten die festen Holzarten mehr Essigsäure als die weichen geben, weil die ersteren eine gröſsere Menge Lignin enthalten. Aber aus den angeführten Zahlen ist ersichtlich, daſs eine der weichsten Holzarten, die Linde, die gröſste Ausbeute an Essigsäure gibt. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **264.** 91.)

Kleine Mitteilungen.

Die Aldehyde der Äthanreihe als Schlaf- und Betäubungsmittel, von R. Schütze. Obwohl schon Basilius Valentinus die Bereitung des Spiritus aetheris chlorati gelehrt hatte, und viele andre berufene Männer nach ihm sich weiter mit jenem Gegenstande beschäftigt hatten, sollte es doch unserm chemischen Zeitalter aufgespart bleiben, dieses erprobte Heilmittel durch seine prompter wirkenden Komponenten zu ersetzen. Der altehrwürdige Kollektivchlorspiritus enthält bekanntlich neben andern Oxydations- und Chlorsubstitutionsprodukten der Äthane Aldehyde und deren Chlorsubstitutionsprodukte, sowie auch reines und gechlortes Acetal. Die neuere Medizin ist bestrebt, promptere Wirkung durch exakte Dosierung der möglichst gleich zusammengesetzten und, falls es sich um chemische Präparate handelt, reinen Präparate zu erreichen. In dieser Weise geht die Therapie mit der Chemie Hand in Hand. Jedoch liegen zuweilen ganze Menschenalter zwischen der chemischen Entdeckung eines Körpers und seiner medizinischen Verwendung. So sind z. B. seit Entdeckung des Aldehyds durch J. Liebig und Verwendung des Aldehyds in der Medizin mehr als 60 Jahre verflossen; ähnlich beim Chloralhydrat und vielen andern. Über die Aldehyde der Fettreihe liegt eine recht ansehnliche Litteratur vor, jedoch dürften darüber die Akten noch lange nicht geschlossen sein, denn wir haben es hier, wie gleich gezeigt wird, mit einer Körperklasse zu thun, die sehr groſse Reaktionsfähigkeit zeigt, die auch im Haushalte der Natur, hauptsächlich beim Stoffwechsel, eine groſse Rolle spielt, daher kann es nicht auffallend erscheinen, daſs auch Vertreter dieser Gruppe im tierischen Organismus energische Wirkung entfalten.

Reaktionen der Aldehyde sind: Bildung von Verbindungen mit Alkalibisulfiten und dem Ammoniak, Reduktion von Schwermetallen in alkalischer Lösung, Farbenreaktion des mit SO_2 entfärbten Fuchsins und mit Diazobenzolsulfosäure. Polymerisationen und Kondensationen, z. B. Paraldehyde, Alpoxime, Acetale, Phenylhydrazinkondensationen, auch die in neuerer Zeit aufgeführte Kondensation des Formaldehyds zu Formose, gehört hierher. Einige der angeführten Reaktionen kommen auch andern Verbindungen, z. B. den Hydrazinen und Ketonen zu. Bemerkt sei noch, daſs auch die Ameisensäure Aldehydcharakter zeigt. Ohne auf Erschöpfung des einschlagenden Themas Anspruch erheben zu wollen, wollen wir nachstehende Thatsachen erwähnen. Methyl- und Äthylaldehyd haben ihrer giftigen Eigenschaft wegen keine Verwendung zu Heilzwecken gefunden. Erwähnt mag hier werden, daſs die spezifisch-toxische Wirkung des gärenden Mostes (Federweiſsen) auf Kosten des darin enthaltenen Aldehyds zurückzuführen sein soll. Ein polymerisiertes Aldehyd, das Paraldehyd $3(CH_3COH)$ wird von den Medizinern an Stelle des Chloralhydrats empfohlen, dessen Vorzüge es hat, ohne seine unangenehmen Nebenwirkungen zu teilen.

Auch Chloroform und Bromoform gehören in den Rahmen des Themas mit Rücksicht auf ihren reduzierenden Charakter, z. B. gegen Fehlingsche Lösung. $HCCl_3$ und $HCBr_3$ liefern bekanntlich beim Behandeln mit Alkali Ameisensäure. Inwieweit diese Reaktion beim tierischen Organismus in Betracht kommt, ist noch eine offene Frage; Blut und Pankreas reagieren bekanntlich alkalisch. Als substituierte Aldehyde, welche noch arzneiliche Verwendung gefunden haben, sind zu nennen: Abkömmligge des Trichloraldehyds, das Chloralhydrat $\frac{CCl_3}{COH}H_2O$, das diesem analoge Tribromaldehydhydrat, oder Bromalhydrat $\frac{CBr_3}{COH}H_2O$ und das Blutylchloralhydrat $\frac{CCl_3}{COH}H_2O$.

Der früher gebräuliche Äther anaestheticus enthielt Äthylidenchlorid, welches dann als solches von 1870 an medizinische Verwendung fand. Äthylidenchlorid entsteht bekanntlich bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd, wodurch, ebenso wie durch weitere Behandlung mit Cl, wobei Methylchloroform entsteht, seine Zugehörigkeit zur Aldehydgruppe dargethan ist, ferner entsteht durch Verseifung der aus dem Äthylidenchlorid gebildeten Ester unter anderem Aldehyd, resp. sub stituiertes Aldehyd. Nun folgen noch 2 Körper, nämlich das vor einiger Zeit eingeführte Acetal und das kürzlich von Personali in Turin empfohlene Methylal.

Acetal, Methylidenäthyläther kann abgeleitet werden vom Äthylaldehyd, in welches unter Ersetzung des O 2 Äthylalkoholreste eingetreten sind, diese Vereinigung ist unter Wasseraustritt aufzufassen:

$$\frac{CH_3}{COH} + \frac{HOC_2H_5}{HOC_2H_5} = H_2O + CH_3-CH<\frac{OC_2H_5}{OC_2H_5}$$

Acetal.

Das Methylal, auch Formal oder Methendimethylat genannt, ist ganz analog aus dem Acetal zusammengesetzt. Es bildet sich neben Ameisensäure und Methylformiat, wenn man nach Kane 2 Tle. Braunstein, 2 Tle. Methylalkohol, 3 Tle. Wasser und 3 Tle. Schwefelsäure aufeinander einwirken läſst. Das Destillat ist in geeigneter Weise zu reinigen und zu rektifizieren.

$$\frac{H}{CHO} + \frac{HO-CH_3}{HO-CH_3} = H_2O + H-CH<\frac{OCH_3}{OCH_3}$$

Methylal.

Das Methylal soll eine farblose und neutrale Flüssigkeit sein, die bei 42° C. siedet und bei 18° ein spezifisches Gewicht von 0,855 hat. Sie besitzt ätherischen Geruch und muſs sich in Alkohol, Äther, ätherischen und fetten Ölen und 3 Tln. Wasser lösen. Über Dosierungen ist bis jetzt noch nichts Genaues mitgeteilt. *(D.-Am. Apoth.-Ztg. d. Südd. Apoth.-Ztg. Ind.-Bl.* 1887. 121.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von J. F. Richter in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 21. VII. Jahrgang. 28. Mai 1887.

Original-Abhandlungen.

Analysen von Münchener Salvatorbieren von 1887.

In nachstehender Tabelle gebe ich die Zusammensetzung der in München im März 1887 verschenkten Salvatorbiere. Die Untersuchungen wurden im Laboratorium der Königl. Untersuchungsanstalt München, unter Leitung des Herrn Dr. Sendtner, nach den Methoden der „freien Vereinigung bayr. Vertreter d. ang. Chemie" ausgeführt, die Bierproben selbst unter meinen Augen den gerade laufenden Schenkfässern der Keller entnommen.

	Münchener Kindl-Brauerei	Brauerei Petuel Schwabing	Zacherlsche Brauerei Gebr. Schmederer		München. praktische Brauerschule
			Keller	Originalflasche	
Spez. Gew. 150° C.	1,0338	1,0298	1,0280	1,0289	1,0284
In 100 g					
Alkohol	4,783	4,291	5,077	5,126	5,239
Extrakt	10,672	9,522	9,488	9,661	9,537
Maltose	3,230	3,037	2,848	—	2,625
Dextrin	5,806	4,099	4,180	—	4,388
Glycerin	0,099	0,125	0,160	0,155	0,177
Milchsäure	0,147	0,139	0,144	0,183	0,183
Stickstoff	0,1047	0,1261	0,1161	—	0,0968
Proteïne	0,654	0,788	0,726	—	0,605
Mineralstoffe	0,294	0,285	0,289	0,290	0,274
Phosphorsäure	0,116	0,1017	0,0998	—	0,0926
Acidität in ccm Norm.-Alkali	1,63	1,55	1,60	2,03	2,04
Würzekonzentr.	19,56 p. z.	17,68 p. z.	18,95 p. z.	19,20 p. z.	19,28 p. z.
Wirklicher Vergärungsgrad	45,44 p. z.	46,14 p. z.	49,93 p. z.	49,63 p. z.	50,53 p. z.

Das Glycerin ist nach der CLAUSNITZERschen Methode durch 8stündige Extration gewonnen und ohne Abzug der (übrigens nur 0,003—0,004 g betragenden) Asche aufgeführt; Kontrollversuche nach der BERGMANNschen Methode ergaben noch etwas niedrigere Werte (für ZACHERL-SALVATOR z. B. 0,129 p. z. Glycerin mit 0,0035 p. z. Asche).

Die Phosphorsäure wurde nach der Molybdänmethode bestimmt, da die Uranmethode beim Titrieren der direkt in Essigsäure gelösten Bierasche bedeutend niedrigere Zahlen gab (0,050—0,060 p. z.) und ein direktes Titrieren des Bieres wegen der selbst nach Behandlung mit Tierkohle zu dunklen Färbung unmöglich war.

Abweichend von den von HERZ[1] gefundenen Verhältnissen zwischen Maltose und Dextrin habe ich bedeutend mehr Dextrin gefunden und erhalte daher durchgehends viel weniger Maltose als Dextrin.

Nachfolgend gebe ich noch die Resultate der Aschenanalysen des Salvatorbieres aus der ZACHERLschen Brauerei (a) und der Brauerschule (b).

In 100 g Rohasche:	a.		b.	
Kohle + Kieselsäure	13,69	g	12,08	g
Schwefelsäure (SO_3)	0,51	„	2,66	„
Phosphorsäure (P_2O_5)	34,60	„	33,80	„
Chlor	1,00	„	2,62	„
Kaliumoxyd (Ka_2O)	33,60	„	27,00	„
Natriumoxyd (Na_2O)	6,23	„	11,31	„
Calciumoxyd (CaO)	2,35	„	4,23	„
Magnesiumoxyd (MgO)	8,21	„	6,75	„
Eisenoxyd	Spuren		Spuren	
	100,19	g	100,45	g
Sauerstoff für Chlor ab	0,22	„	0,59	„
	99,97	g	99,96	g

München. HEINRICH TRILLICH.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Schnelle Bestimmung des Schwefels in Roheisen, von B. PLATZ. 5 g Roheisen werden in Salpetersäure von 1,185 spez. Gew. gelöst und mit Salzsäure zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht und letztere vorsichtig so weit eingedampft, bis beim ruhigen Stehen keine sichtbaren Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Das Volumen der Lösung beträgt alsdann 10—12 ccm; sie hat dann eine etwas zähe Beschaffenheit angenommen und erstarrt beim Erkalten. Man verdünnt mit Wasser,

[1] *Rep. anal. Chem.* 1886. 365.

filtriert von der ausgeschiedenen Kieselsäure ab, gibt zum Filtrate kalte Bariumchloridlösung hinzu und läßt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wird der Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser genügend ausgewaschen, samt dem feuchten Filter in einem Porzellantiegel bei möglichst gelinder Temperatur erhitzt und hierauf stark geglüht, um etwas erzeugtes Schwefelbarium in schwefelsauren Baryt überzuführen. Man bringt nun den Tiegelinhalt in ein Becherglas, übergießt ihn mit Salzsäure und erwärmt. Nach Lösung des dem Bariumsulfate beigemengten Eisenoxyds, was stets in wenigen Minuten erfolgt ist, dampft man zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure ab, verdünnt mit Wasser, gibt noch einen Tropfen Bariumchloridlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Der schwefelsaure Baryt scheidet sich jetzt frei von Eisenoxyd und fast ganz weiß ab und hat nebenbei die vorteilhafte Eigenschaft erlangt, in keinem Falle trüb durch das Filter zu gehen. (*Stahl u. Eisen.* 1887. 256. *Zeitschr. f. d. chem. Industr.* 1887. 223.)

Über die Darstellung des reinen essigsauren Kalkes und reiner Essigsäure, von S. WIENZKOWSKY. Den reinsten essigsauren Kalk gewinnt man, wenn der Holzessig mit kohlensaurem Kalk (z. B. mit Kreide) gesättigt wird; denn die den Holzessig verunreinigenden nicht sauren Körper, wie Harze und Phenole, welche mit Kalk in Wasser lösliche Verbindungen geben, wirken auf den kohlensauren Kalk nicht ein und bei der Konzentration des mit Kreide hergestelten essigsauren Kalkes scheiden sie sich mit dem essigsauren Kalke nicht gleichzeitig aus. Man wendet aber in der Praxis diese Methode der Sättigung gewöhnlich nicht an, weil bei Zugabe von Kreide zum Holzessig die Flüssigkeit sehr stark aufschäumt und die Sättigung, infolge der Bildung von saurem, kohlensaurem Kalk nicht bis zum Ende geht; man erleidet große Verluste an Essigsäure und gewinnt wieder ein unreines Produkt (bei solcher Sättigung bleibt eine große Menge der Harze, infolge der Anwesenheit von freien Säuren und Phenolen, gelöst und beim Verdampfen der Lösung scheiden sie sich gleichzeitig mit dem essigsauren Kalke aus). Ein ganz anderes Ergebnis wird erreicht, wenn man die Sättigung mit Kreide auf eine besondere Weise vornimmt. Destilliert man den Holzessig und leitet die sich entwickelnden Dämpfe in bis zum Sieden erwärmte Kreidemilch, so wirken auf die Kreide nur die flüchtigen Säuren ein, die sich in Calciumsalze verwandeln; Phenole und andre flüchtige Stoffe werden mit dem Wasserdampfe fortgerissen. Die Harze, welche in das Destillat übergingen, lösen sich in der wässerigen Flüssigkeit nicht, weil dieselbe keine freien Säuren und nur noch geringe Mengen schwer flüchtiger Phenole enthält. Auf diese Weise wird bei der Anwendung der Kreide im Überschusse eine Lösung von essigsaurem Kalk gewonnen, welche keine freien Säuren enthält. Dampft man die Lösung bis zu einer bestimmten Konzentration ab, so scheidet sich der essigsaure Kalk in kristallinischem Zustande aus. Werden die Kristalle von der Mutterlauge getrennt und mit einer kleinen Menge einer Lö-

sung von reinem, essigsaurem Kalk gewaschen, so erhält man fast vollständig reinen essigsauren Kalk.

Zum Zwecke der Untersuchung des auf solche Weise erzeugten essigsauren Kalkes wurde Holzessig in Kreidemilch überdestilliert, die erhaltene Lösung verdampft, der Rückstand bei 100° getrocknet und analysiert. Es ergaben sich folgende Zahlen: Essigsäure 69,55 p. z., essigsaurer Kalk 91,58 p. z., nichtflüchtige organische Substanzen in der Essigsäure 0,112 p. z.

Eine andre Menge Holzessig wurde ebenso mit Kreide gesättigt, die erhaltene Lösung bis zur Kristallisation verdampft, die ausgeschiedenen Kristalle von der Mutterlauge getrennt, mit einer konzentrierten Lösung von reinem, essigsaurem Kalk gewaschen, bei 100° getrocknet und analysiert. Das gewonnene Produkt enthielt 98,86 p. z. $Ca(C_2H_3O_2)_2$.

Da die nach gewöhnlicher Methode dargestellte Holzessigsäure höhere Fettsäuren enthält, so wurde das gewonnene Calciumsalz auf die Anwesenheit der Salze dieser Säuren geprüpft. Zu diesem Zwecke führte man dasselbe in Bariumsalz über, dieses wurde mit absolutem Alkohol behandelt und die alkoholische Flüssigkeit bis zur Trockne verdampft. Im Mittel erhielt man aus 2 Analysen 0,04 p. z. in Alkohol löslicher Salze. Man kann also annehmen, daſs das gewonnene essigsaure Calcium von den Salzen der höheren Fettsäuren frei ist.

Es wurde nun noch ein Versuch angestellt, um die Ausbeute an essigsaurem Kalk bei der Verarbeitung des Holzessigs nach beschriebener Methode zu ermitteln. Bei Anwendung von 2 l Holzessig mit 6,53 p. z. Essigsäuregehalt wurden 99,0 p. z. Essigsäure in Form von Kalksalz erhalten.

Aus dem reinen essigsauren Kalk kann nur verdünnte Essigsäure dargestellt werden, da bei der Zersetzung des Salzes mit Schwefelsäure diese letztere nur in verdünntem Zustande angewendet werden darf; das Destillieren von essigsaurem Kalk mit konzentrierter Schwefelsäure ist überhaupt unbequem und bewirkt Zerstörung des Salzes. Infolge dessen wurden einige Versuche angestellt, bei welchen man aus verdünnter Essigsäure durch Destillieren mit englischer Schwefelsäure die konzentrierte Essigsäure erhalten wollte. Es wurden jedesmal 100 g verdünnter Essigsäure mit 135 g englischer Schwefelsäure destilliert:

	Prozentgehalt an Essigsäure	
	vor der Destillation.	nach der Destillation.
1.	29,84	49,21.
2.	49,21	66,41.
3.	66,41	84,00.
4.	84,00	86,17.
5.	86,17	86,24.

Auf Grund der beschriebenen Versuche kann man den folgenden Weg zur Darstellung des reinen essigsauren Kalkes und der reinen Essigsäure aus dem Holzessig vorschlagen: Man destilliert den Holz-

essig aus einem kupfernen Kessel und führt die Dämpfe in einen Kühler, solange der Holzgeist übergeht; nach dem Abdestillieren des letzteren leitet man die Dämpfe, ohne sie abkühlen zu lassen, in Kreidemilch, die beständig bei Siedetemperatur gehalten wird. Die Flüssigkeit mufs während der ganzen Destillation umgerührt werden und einen Überschufs an Kreide enthalten. Nach Beendigung der Destillation läfst man die Flüssigkeit absitzen; dann giefst man die klare Lösung ab und verdampft, bis die Masse sich in einen kristallinischen Brei verwandelt. Dieser wird von der Mutterlauge in einer Schleudermaschine getrennt und mit einer kleinen Menge Wasser ausgewaschen. Das Salz zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, trennt die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Gips und destilliert. Die so erzielte verdünnte Essigsäure kann durch nochmalige Destillation mit einer entsprechenden Menge englischer Schwefelsäure in konzentrierte verwandelt werden. Die nach dieser Destillation zurückgebliebene verdünnte Schwefelsäure benutzt man zur Zersetzung neuer Mengen von essigsaurem Kalk. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **264.** 128.)

Über die Anwendung des Nitroso-β-naphtols zur Trennung verschiedener Metalle, von G. v. Knorre. Anschliefsend an die in Gemeinschaft mit M. Ilinski im Jahre 1885 beschriebenen Trennungen von Kobalt und Nickel[1] sowie von Eisen und Aluminium mittels Nitroso-β-naphtol hat Verf. neuerdings die Scheidung des Eisens und Kupfers von verschiedenen andern Metallen mitgeteilt.[2] Es mögen an dieser Stelle die wichtigeren Trennungen im Zusammenhange beschrieben werden, welche event. auch bei technischen Analysen in Betracht kommen könnten.

In essigsaurer Lösung werden Kobalt, Eisen und Kupfer durch Nitrosonaphtol ausgefällt, während Aluminium, Blei, Kadmium, Calcium, Magnesium, Mangan, Nickel, Quecksilber, Zink u. s. w. in Lösung bleiben. Bezüglich der Eigenschaften der bei den Trennungen in Betracht kommenden Niederschläge mögen folgende Angaben genügen.

1. Kobaltinitroso-β-naphtol $(C_{10}H_6O\ .\ NO)_3Co$ entsteht, wenn man eine essigsaure Lösung von Nitrosonaphtol mit der Lösung eines neutralen oder mit Salzsäure angesäuerten Kobaltsalzes versetzt; es bildet einen voluminösen, schön purpurroten Niederschlag, welcher gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel in hohem Grade beständig ist. Beim Erwärmen mit Schwefelammonium wird unter Reduktion des organischen Restes Schwefelkobalt gebildet. 50prozentige Essigsäure löst die Verbindung in der Siedehitze in minimaler Menge auf; nach dem Erkalten scheidet sich dieselbe aber wieder vollständig ab. Bei schnellem Erhitzen tritt schwache Verpuffung ein; durch vorsichtiges Anwärmen kann indessen eine Veraschung ohne jeden Verlust bewirkt werden.

---

[1] *Rep. anal. Chem.* 1885. 130.
[2] *Ber. d. chem. Ges.* **20.** 283; bezüglich der Trennung von Eisen und Mangan, vergl. auch: *Stahl und Eisen.* 1887. Heft 3.

Die Oxydation des angewendeten Kobaltosalzes zu einer Kobaltiverbindung $[(C_{10}H_6O . NO)_3Co]$ geschieht auf Kosten des überschüssigen Nitrosonaphtols, welches dabei zu Amidonaphtol reduziert wird; daher ist das Filtrat selbst bei Gegenwart überschüssigen Kobaltsalzes braun gefärbt. Kobaltonitrosonaphtol $(C_{10}H_6O . NO)_2Co$ wird nur durch Umsetzung von Kobaltsalzen mit Nitrosonaphtolnatrium in neutraler, wässeriger Lösung als brauner Niederschlag erhalten; Säuren bewirken sofort die Umwandlung in die rote Kobaltiverbindung, welche daher bei der Ausführung der Analyse ausschliefslich in Betracht kommt. —

2. Ferrinitrosonaphtol $(C_{10}H_6O . NO)_3Fe$. Versetzt man eine neutrale oder schwach saure Lösung eines Ferrisalzes mit einer Lösung von Nitroso-β-naphtol in 50prozentiger Essigsäure, so entsteht ein voluminöser, braunschwarzer Niederschlag von Ferrinitrosonaphtol; ist Nitrosonaphtol in genügender Menge zugegen, so fällt das Eisen quantitiv aus. — Mäfsig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure lösen das Ferrinitrosonaphtol beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten scheidet sich das Salz je nach der Konzentration der Säure mehr oder weniger vollständig wieder aus; geringe Mengen freier Säure (z. B. 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 auf etwa 100 ccm Flüssigkeit) hindern die vollständige Ausfällung des Eisens nicht. Eisessig löst den Körper in der Wärme leicht und auch in der Kälte in nicht unbeträchtlicher Menge auf. In 50prozentiger Essigsäure ist die Verbindung in der Kälte unlöslich. Alkohol löst das Ferrinitrosonaphtol in der Kälte und auch in der Wärme ziemlich schwer, leichter dagegen Benzol, Anilin und Phenol zu tiefbraunen Flüssigkeiten. Das direkt ausgeschiedene Produkt enthält — selbst wenn bei der Fällung überschüssiges Eisensalz angewendet wurde — stets freies Nitrosonaphtol beigemengt, welches sogar bei sorgfältigem Auswaschen resp. Auskochen mit Essigsäure nicht zu entfernen ist.

Fügt man zu einer Ferrosalzlösung überschüssiges Nitrosonaphtol in essigsaurer Lösung, so fällt ein grünschwarzer Niederschlag aus, welcher aus einem Gemenge des Ferrisalzes mit Ferronitroso-β-naphtol besteht. Im Filtrat läfst sich Eisen nicht mehr nachweisen; indessen wäscht sich der Niederschlag nicht so leicht aus, wie das Ferrisalz. Aus diesem Grunde ist es bei der Abscheidung des Eisens vorzuziehen, etwa vorhandenes Oxydul in Oxyd überzuführen; bei Gegenwart kleiner Mengen von Oxydul (neben Oxyd) kann aber die Fällung ohne weiteres vorgenommen werden.

3. Kupfernitroso-β-naphtol $(C_{10}H_6O . NO)_2Cu$ scheidet sich als kaffeebrauner, metallglänzender Niederschlag beim Vermischen einer neutralen Kupferlösung mit einer Lösung von Nitrosonaphtal in 50prozentiger Essigsäure aus; ist letzteres in genügender Menge zugegen, so ist das Kupfer quantitativ ausgefällt. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure lösen den Körper beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung je nach der Konzentration der Säure mehr oder weniger vollständig wieder aus. Eisessig löst in Wärme leicht und auch in der Kälte in nicht unbeträchtlicher Menge. In

50prozentiger Essigsäure ist die Verbindung in der Kälte spurenweise, in der Wärme etwas löslich; in Wasser und Alkohol ist dieselbe unlöslich.

Ausführung der verschiedenen Trennungen. Dieselben beruhen — wie bereits erwähnt — darauf, daſs in essigsaurer Lösung Aluminium, Blei, Kadmium, Calcium, Magnesium, Mangan, Nickel, Quecksilber, Zink u. s. w. bei Zusatz von Nitrosonaphtol gelöst bleiben, während Kobalt, Eisen und Kupfer quantitativ niederfallen. Will man eins dieser Metalle von den nicht fällbaren trennen, so ist in folgender Weise zu verfahren. Die Flüssigkeit, welche die Sulfate oder Chloride der Metalle gelöst enthält, und welche event. vorher durch Eindampfen auf ein geringes Volumen gebracht ist, wird mit Ammoniak im geringen Überschuſs versetzt und mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, bis ein etwa entstandener Niederschlag eben wieder gelöst ist. Darauf erhitzt man die Flüssigkeit fast zum Sieden und fügt einen Überschuſs von Nitroso-β-naphtol[3] — in siedender 50prozentiger Essigsäure gelöst — hinzu; zweckmäſsig filtriert man die heiſse Nitrosonaphtollösung durch ein trockenes Filter und läſst das Filtrat unter Umrühren in die heiſse, die Metalle enthaltende Flüssigkeit einflieſsen. — Bei Gegenwart gröſserer Mengen von Aluminium nimmt man die Fällung besser in der Kälte vor, um die Abscheidung von basischem Aluminiumacetat zu vermeiden; man fügt zur kalten Flüssigkeit das gleiche Volumen 50prozentiger Essigsäure und darauf überschüssiges Nitrosonaphtol (in Essigsäure gelöst). Sind nur kleinere Mengen von Thonerde zugegen, so kann man indessen nach dem Ansäuern mit Essigsäure die Fällung in der Siedehitze vornehmen.

Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden in der Kälte gestanden hat, filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit kaltem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf dem Platinblech verdunstet keinen festen Rückstand mehr liefert.[4] Da das Nitrosonaphtol in wässerigen Flüssigkeiten schwer löslich ist (1 l Wasser löst bei 20° ca. 0,12 g), so ist dem Niederschlage stets freies Nitrosonaphtol beigemengt; das Waschwasser läuft daher bis zuletzt gelb gefärbt ab, was aber die Resultate nicht weiter beeinfluſst. — Nach dem Trocknen bringt man das Filter mit dem Niederschlag in einen geräumigen tarierten Porzellantiegel, schlieſst das Filter, stellt den Tiegel lose bedeckt auf ein Eisenblech (resp. eine Sandbadschale) und erhitzt vorsichtig mit einer kleinen Flamme, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Darauf steigert man die Temperatur allmählich und glüht schlieſslich bei Luftzutritt stark, bis die Kohle verbrannt ist. Auf diese Weise gelingt es bei einiger Übung leicht den Niederschlag ohne jeden Verlust zu veraschen. Kupfer und Eisen wägt man als Oxyde. Bei der Bestimmung von Kobalt glüht man zum Schlusse im trockenen Wasserstoffstrome,

[3] Vgl. die Trennung von Titan und Aluminium, von F. A. GOOCH (*Rep. anal. Chem.* 1886. 187).

[4] Um sich davon zu überzeugen, daſs ein Überschuſs von Nitrosonaphtol vorhanden ist, mischt man einen Tropfen des Filtrats auf einem Uhrglase oder einem Porzellanschälchen mit einem Tropfen Kobaltlösung, worauf eine Abscheidung von Kobaltnitrosonaphtol eintreten muſs. 1 g Nitrosonaphtol reicht zur Ausfällung von höchstens 0,1 g Eisen oder 0,2 g Kupfer aus.

welchen man zweckmäſsig vor dem Eintritt in den Tiegel durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre hindurchgehen läſst, und wägt das metallische Kobalt. Bei kleineren Mengen von Kobalt kann man auch die Reduktion im Wasserstoffstrome unterlassen und das beim Glühen an der Luft gebildete Kobaltoxydoxydul (Co_3O_4) wägen. —

Eisenoxyd und Chromoxyd lassen sich ferner ebenfalls mittels Nitrosonaphthol trennen. Man muſs dann aber vor der Fällung zu 100 ccm der Flüssigkeit etwa 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) setzen, um ein Mitfällen von Chrom zu verhindern. — Über die Bestimmung der im Filtrate befindlichen Metalle mögen die folgenden Angaben genügen.

Blei fällt durch Schwefelwasserstoff quantitativ aus und kann als Schwefelblei gewogen werden.

Magnesium fällt man wie gewöhnlich als Magnesiumammoniumphosphat.

Mangan wird am besten durch einen bromhaltigen Luftstrom nach der Methode von Nic. Wolff[5] als Mangansuperhydroxyd gefällt und durch Glühen in Manganoxydoxydul übergeführt.

Nickel kann durch reine Kalilauge und Bromwasser als Nickelsesquihydroxyd quantitativ abgeschieden werden.

Zink wird durch Aufkochen mit Natriumkarbonatlösung als basisches Karbonat gefällt und durch starkes Glühen in Zinkoxyd übergeführt.

Bei der Trennung des Eisens von Aluminium und Chrom verdünnt man zweckmäſsig die ursprüngliche Flüssigkeit in einem Meſskolben auf ein bestimmtes Volumen, scheidet in einem aliquoten Teile das Eisen mittels Nitrosonaphtol ab und fällt in einem zweiten Teile Aluminium resp. Chrom mit dem Eisen zusammen durch Ammoniak aus und ermittelt den Gehalt an Aluminium oder Chrom aus der Differenz.

Bezüglich der Beleganalysen sei auf die citirten früheren Arbeiten verwiesen; an dieser Stelle mögen nur die Analysen einiger technisch wichtigen Produkte angeführt werden, bei deren Ausführung die beschriebenen Methoden Anwendung gefunden haben.

Würfelnickel (Kobalt und Nickel durch Nitrosonaphtol getrennt).

Nickel	78,04
Kobalt	0,45
Eisen	1,69
Kupfer	19,59
Kieselsäure	0,40
	100,17.

[5] *Rep. anal. Chem.* 1883. 364.

Cement (Eisen und Thonerde nach der beschriebenen Methode getrennt).

Kieselsäure	22,58
Calciumoxyd	61,99
Magnesia	0,95
Thonerde	6,16
Eisenoxyd	3,71
Glühverlust (CO_2H_2O)	4,99
Alkalien	Spuren
	100,38.

Spateisenstein (Trennung von Eisen und Mangan nach beschriebener Methode).

Quarz	3,53
Eisenoxydul	47,70
Manganoxydul	10,92
Kohlensäure	37,46
Kalk und Magnesia	Spuren
	99,61.

In Messingdraht wurde der Kupfergehalt mittels Nitrosonaphtol zu 63,04 und 63,07 p. z. ermittelt. Durch Ausfällung des Kupfers mittels Schwefelwasserstoff wurden 63,10 p. z. gefunden. (*Chem Industr.* 1887. 141.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Analysen einiger Fleischextrakte und Bouillonextrakte, von Rudolf Sendtner. Die Bestimmungen der Asche, des Wassers und des in 80prozentigen Weingeist löslichen Teiles neben der Geschmacksprobe genügen in der Regel, um die Güte eines Fleischextrakts zu beurteilen. Namentlich gibt das Verhältnis der Asche zu Wasser und Alkoholextrakt wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung eines Zusatzes von Kochsalz, auch läfst sich aus der Menge des Alkoholextraktes mit Berücksichtigung des Aschengehaltes und der Trockensubstanz die Gegenwart von Leim und andern in Weingeist unlöslichen Stoffen erkennen.

Die ersten 4 Nummern besitzen eine dem Liebigschen Extrakt im allgemeinen ähnliche Zusammensetzung; Cibils extractum carnis und allem Anscheine nach auch der Pastoril Fleischextrakt haben einen Zusatz von Kochsalz erhalten. Saladero Concordia enthält im Vergleich zu Liebigs Extrakt, mit dem dieses Präparat sonst viel Ähnlichkeit hat, auffallend wenig Salze; vermutlich wird hier das Fleisch nicht so lange ausgezogen, wie es bei der Herstellung von Liebigs Extrakt geschieht. Eine vergleichende Bestimmung des Säuregehaltes beider Präparate ergab für Liebigs Extrakt 2,84 p. z. und für Saladero Concordia nur 1,51 p. z. Milchsäure.

Alle folgenden Nummern sind flüssige Extrakte, Bouillon Extrakte, von deren Zusammensetzung bisher zum Teil noch wenig bekannt ist.

Nummer	Nähere Bezeichnung	Wasser	Asche	Organ. Substanz	Stickstoff	In Alkohol von 80 p. z. löslich	In der Asche Chlor
		p. z.	p. z.	p. z.	p. z.	p. z.	p. z.
1	PASTORIL Fleischextrakt	15,50	26,23	58,27	—	61,74	—
2	PISONIS' Extrakt of Meat	17,736	19,68	62,584	—	64,68	—
3	KEMMERICHS Argentin. Fleischextrakt	18,88	19,46	61,66	—	59,06	—
4	CIBILS Extract. carnis	19,41	26,438	54,152	—	62,865	21,32[1]
5	LIEBIGS Extract. Fray Bentos[2]	18,79	23,02	58,19	8,00	61,85	10,00
6	Saladero Concordia	21,88	15,85	62,27	9,642	58,29	—
7	Peptone de viande KEMMERICH	34,27	7,707	58,023	9,365	28,404	—
8	CIBILS Hermanos (flüssig)	64,127	18,29	17,583	2,10	34,28	44,45
9	KOCHS' Pepton-Bouillon	59,58	15,88	24,54	3,657	32,78	43,19
10	KEMMERICHS kond. Fleisch-Bouillon	62,59	17,06	20,35	3,137	29,32	41,97
11	MAGGIS Bouillon-Extrakt	68,64	23,80	7,56	1,293	25,79	57,23
12	Bouillon conc. MORRIS, CANNING & Co.	64,24	13,402	22,358	—	29,87	—

Zunächst über den Geschmack dieser Produkte einige Bemerkungen, welche jedoch als auf subjektiver Empfindung beruhend nicht für jedermann maſsgebend sein können. Bei diesen vergleichenden Geschmacksproben wurden 2 Kaffeelöffel voll in 250 ccm heiſsen Wassers — eine dem Inhalte eines Suppentellers entsprechende Quantität — gelöst. CIBILS flüssiger Extrakt besitzt im Vergleiche mit den übrigen Bouillon-Extrakten entschiedene Vorzüge, sein Geschmack hat das Spezifische der Fleischbrühe, welches allen andern mehr oder weniger gänzlich abgeht, auch ist er angenehm salzig. Der Geschmack von KOCHS' Pepton-Bouillon wurde trotz des Gewürzes fade, auch zu wenig salzig befunden. Dem CIBILS ähnlich schmeckten KEMMERICHS Fleisch-Bouillon und MORRIS' Bouillon concentré; letzteres könnte etwas mehr Kochsalz vertragen.

Alle diese Extraktlösungen waren durch flockige Ausscheidungen mehr oder weniger getrübt und enthielten kleine Splitterchen und Körnchen von dreibasischem Kaliumphosphat, die sich nur langsam im heiſsen Wasser auflösen; ja in MORRIS' Präparat fanden sich davon in groſser Menge Kristallgruppen bis zur Gröſse eines Hanfkornes vor. Beinahe klar war dagegen die mit MAGGIS Fabrikat erhaltene Suppe; deren Geschmack läſst jedoch am meisten zu wünschen übrig, er ist abgesehen von dem durch Gewürze (Sellerie u. a.) bewirkten und stark hervortretenden Parfüm lediglich sehr stark salzig, sonst ohne besonderen Reiz. Auch aus vorstehender Tabelle sieht man, daſs MAGGIS Bouillon-Extrakt fast nur eine (parfümierte) Kochsalzlösung darstellt, während CIBILS, KOCHS' und KEMMERICHS Präparate doch noch etwas wirkliches Fleischextrakt enthalten. Der eigentliche Extraktgehalt läſst sich nach dem Stickstoffgehalte bemessen.

---

[1] Ferner:

Kali	Natron	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Magnesia	Kalk	Kieselsäure
35,888 p.z.	18,003 p.z.	25,590 p.z.	1,030 p.z.	2,170 p.z.	Spuren.	Spuren.

[2] Mittel aus 170 Analysen.

Setzt man MAGGI = 1, dann ist CIBILS = 1,62, KEMMERICH = 2,43, KOCHS = 2,84, LIEBIG = 6,20.

Am Chlorgehalt der Asche hat man einen Maſsstab für die Gröſse des Kochsalzzusatzes. Zieht man den normalen Chlorgehalt der Fleischextraktasche, d. i. 10 p. z., von der gefundenen Chlormenge ab und berechnet diesen Chlorrest als Chlornatrium, so ergibt sich als Kochsalzzusatz bei CIBILS 56,7, KOCHS 54,69, KEMMERICH 52,68, MAGGI 77,83 p. z. Nimmt man diesen Prozentsatz der Asche an Chlornatrium in Rechnung, so findet man, daſs das Präparat von CIBILS zu 10,4, das von KOCHS zu 8,68, das von KEMMERICH zu 8,99 und das von MAGGI gar zu 18,52 p. z. aus zugesetztem Kochsalz besteht.

Es darf übrigens schlieſslich nicht unerwähnt bleiben, daſs mit dem alten LIEBIGschen Fleischextrakt die den Bouillonextrakten eigenen Vorteile auch zu erreichen sind, nur, wie man leicht berechnen kann, viel billiger, und daſs man nicht nötig hat, das Mehr von Wasser und Kochsalz und die schnellere Löslichkeit der Bouillonextrakte so teuer zu bezahlen. (Sep.-Abdr. aus: *Arch. f. Hygiene.* 1887. 253.)

6. Physiologie.

Zur Wirkung des Krotonöls, von KOBERT. Seit dem Jahre 1878 wird von der englischen Presse fortwährend der von Apotheker SENIER aufgestellte Satz nachgesprochen, daſs das „Wirksame“ im Krotonöl aus 2 total verschiedenen Substanzen bestehe, von denen die eine, gleichgültig wie angewandt, nur hautreizend und die andre nur abführend wirke. Diese Anschauungen sind von SENIER nach eingehender Prüfung 1883 in dem *Pharmac. Journal and Transactions.* pag. 446 von neuem dargelegt und von den englischen Ärzten nach physiologischen Versuchen als richtig erkannt worden. Nichtsdestoweniger hatte Verf. begründeten Verdacht gegen die Richtigkeit dieser Annahme, und lieſs deshalb diese Frage durch VON HIRSCHHEYDT[1] von neuem untersuchen.

Dabei ergab sich folgendes: Im Krotonöl ist die von RUDOLF BUCHHEIM 1873 entdeckte, aber der Formel nach noch jetzt unbekannte Krotonolsäure (nicht mit Krotonsäure zu verwechseln) teils frei, teils als Glycerid enthalten. Das Glycerid besitzt keine giftigen Eigenschaften, die freie Säure aber sehr starke und zwar sowohl hautreizende als darmreizende (d. h. abführende). Da nun das Ferment der Bauchspeicheldrüse auf das Krotonolglycerid wie auf alle Glyceride spaltend einwirkt, so ist klar, daſs auch das Glycerid bei innerlicher Darreichung abführend wirken muſs. Man kann dieselbe Wirkung aber durch Darreichung von Krotonolsäure in keratinierten Pillen (um den Magen zu schonen) erreichen. Verf. vermochte dadurch bei Melancholischen mit hartnäckigster Verstopfung ausgiebige Darmentleerun-

---

[1] ERNST VON HIRSCHHEYDT, *Über die Wirkung des Krotonöls*, Inaugural-Dissertation. Dorpat. 1886. 115 S. MATTIESEN. (Aus dem pharmakologischen Institute.)

gen hervorzurufen. Die Unannehmlichkeiten des Krotonöls, den Dickdarm stark zu irritieren, haben natürlich beide Präparate, und dürfte daher keins von beiden für die gewöhnliche ärztliche Praxis sich empfehlen. Diese Darmreizung kommt selbst noch bei Injektion des krotonolsauren Natrons ins Blut zur Geltung, und muſs daher durch Vermittelung der den Darm versorgenden Nervenapparate (motorische Darmganglien) erklärt werden.

Das abführende und das hautreizende Prinzip des Krotonöls sind, wie sich aus obigem ergibt, also nicht, wie SENIER will, prinzipiell verschieden, sondern immer beruht die Wirkung lediglich auf der Krotonolsäure.

SENIER hat dann weiter behauptet, daſs man immer das Krotonöl durch Alkohol in 2 Teile trennen könne, von denen der eine das abführende und der andre das hautreizende Prinzip enthalte. Dies erwies sich ebenfalls als unrichtig. Ein bestimmtes Verhältnis der Löslichkeit des Krotonöls im Alkohol kann vielmehr garnicht festgestellt werden, und ist von der Menge der freien und gebundenen Krotonsäure nicht direkt abhängig. Den Haupteinfluſs auf die Löslichkeit hat das Alter. Es gibt Sorten von Krotonöl, welche in Alkohol in jedem Verhältnis löslich sind. Daſs dieselben die Krotonolsäure nur in freiem Zustande enthielten und daſs nur diese Sorten sie in dieser Form enthielten, ist damit nicht gesagt, obwohl zugegeben werden muſs, daſs die freie Krotonolsäure in Alkohol leicht löslich ist.

Zur Reindarstellung der Krotonolsäure empfiehlt sich folgendes Verfahren: Der in Alkohol leicht lösliche Teil des käuflichen oder selbst ausgepreſsten Krotonöls wird mit heiſsgesättigter Barytlösung im Überschusse auf dem Wasserbade einige Zeit innig verrührt. Es bildet sich ein weiſser steifer Brei, der mit kaltem, destilliertem Wasser anhaltend verrührt und dadurch gewaschen wird, indem der überschüssige Baryt, Farbstoffe und die in Wasser löslichen Verbindungen der Essigsäure, Buttersäure und Tiglinsäure (?) mit Barium dabei nach Möglichkeit entfernt werden. Dann läſst man das Wasser abtropfen, entfernt die letzten Reste durch Erwärmen und verreibt die steife Masse mit Äther zu wiederholten Malen. Dabei bleiben die Barytsalze der Stearin-, Palminitin- und Laurinsäure ungelöst, während ölsaures und krotonolsaures Barium in Lösung gehen und nach Verdunsten des abfiltrierten Äthers als gelbe halbflüssige Seife gewonnen werden. Diese behandelt man mit Alkohol, wobei der krotonolsaure Baryt sich löst, der ölsaure aber nicht. Aus der alkoholischen Lösung wird der Baryt durch vorsichtigen Zusatz von H_2SO_4 ausgefällt und das Filtrat, welches die Krotonolsäure enthält, verdunstet. Die Krotonolsäure wird bei energischer Behandlung mit Barytwasser in der Hitze zerstört, und dies ist die Hauptschwierigkeit bei ihrer Darstellung.

Das krotonolsaure Natron alteriert die Wandungen der Blutgefäſse und veranlaſst multiple Hämorrhagien. (*Chem. Ztg.* 1887. 416.)

7. Agrikulturchemie.

Bildet sich im Organismus höherer Pflanzen Salpetersäure?

von U. KREUSLER. Die im Körper der Pflanzen bekanntlich nur selten vermiſsten Nitrate war man gewohnt, ganz allgemein zu betrachten als ein dem Boden entlehntes, noch nicht zur Verarbeitung gelangtes Rohmaterial für die Bildung der stickstoffhaltigen Pflanzensubstanz. Erst in neuester Zeit sind Stimmen dahin verlautet, daſs die Pflanzen auch ihrerseits fähig sein sollen, aus irgend welchen Umwandlungsprozessen ihrer stickstoffhaltigen Bestandteile Nitrate hervorgehen zu lassen. Mit gröſster Entschiedenheit wird diese Ansicht durch BERTHELOT und ANDRÉ[1] für eine ganze Reihe von Pflanzen vertreten, und auch E. SCHULZE[2] vermochte die Anwesenheit von Nitraten in keimenden Kürbissamen unter Bedingungen festzustellen, welche eine Präexistenz in den Samen oder in dem umgebenden Medium anscheinend vollkommen ausschlieſsen.

Gelegentlich einer vor Jahren in Angriff genommenen, aber unlängst erst publizierten,[3] chemisch-physiologischen Arbeit über das Wachstum der Kartoffel waren dem Verf. ebenfalls, und zwar zum Teil so abnorm hohe Salpeterbeträge im jüngern Kraut u. s. w. begegnet (beispielsweise bis über 8 p. z. Kaliumnitrat in den getrockneten Stengeln einer gewissen Periode!), daſs es nicht zu gewagt schien, die Bildungstätte wenigstens eines Teiles davon auch hier in der Pflanze selbst zu vermuten. Der Boden war leider nicht auf Nitrate geprüft worden, hatte indeſs, wiewohl genügend mit Stickstoff versehen, seit Jahren keine Salpeterdüngung erhalten. Ferner zeigte sich die Salpeteranhäufung nur in den Perioden notorisch lebhaften Stoffumsatzes, und eben dann derart reichlich, daſs sich für den Saft der betreffenden Organe mitunter nahe an 1 p. z. Kalisalpeter berechnet.

Um über den Ursprung dieses Salpeters ins Klare zu kommen, schien es angezeigt, Versuche darüber anzustellen, in wie weit unter sicherer Vermeidung eines salpeterhaltigen und überhaupt stickstoffreicheren Mediums der Thatbestand sich wiederholen möchte.

KREUSLER brachte zu dem Zwecke gegen Ende April v. J. eine Anzahl sorgfältig gereinigter Knollen — geflissentlich wurden verschiedene, übrigens ziemlich gleich frühreife Sorten gemengt — in angefeuchteten Sägespänen, die zuvor mit destilliertem Wasser gewaschen waren, zur Keimung und förderte die leidlich normal vor sich gehende Entwicklung durch zeitweilige Verabfolgung einer geeigneten Nährstofflösung, doch unter Vermeidung von Stickstoff.

Am 9. Juni, in einem Entwicklungsstadium, welches vordem sehr reichlich Salpeter in Kraut wie Wurzeln hatte auffinden lassen, wurde eine Abteilung der Pflanzen geerntet und Kraut samt Wurzeln (jedoch mit Ausschluſs der Knollen, welche erfahrungsmäſsig Nitrate höchstens in Spuren enthalten) in Untersuchung genommen.

Die nach SCHLÖSINGS Prinzip vorgesehene quantitative Prüfung gab wider Erwarten ein vollständig negatives Resultat. Aus dem in

---

[1] *Chem. Centralblatt.* 1884. 989; nach *Compt. rend.* 99. 683.
[2] *Journal für prakt. Chemie.* (N. F.) 1885. 32. 451.
[3] *Landwirtschaftl. Jahrbücher.* 1886. 15. 309.

geeigneter Weise vorbehandelten Extrakte pro 4,372 g trockner Substanz wurden beim Kochen mit Salzsäure und Eisenchlorür nur 1,1 ccm eines Gases entbunden, welches in üblicher Weise verrechnet, auf die Gegenwart von höchstens 0,05 p. z. Salpetersäure (-anhydrid) hindeuten würde; das Gas war aber, wie die Behandlung mit Eisenvitriol zeigte, keineswegs Stickoxyd — und die Anwesenheit auch nur einer Spur der gesuchten Substanz blieb demnach mindestens problematisch.

Eine Wiederholung des Versuches, etwa 2 Wochen später, führte zu keinem andern Ergebnis: man erhielt ungefähr die nämliche kleine, durch Waschen mit Eisenvitriollösung nicht zu vermindernde Gasmenge, deren Auftreten man als kaum zu vermeidenden Fehler der betreffenden Methode bekanntlich hinzunehmen gewohnt ist.

Diese Erfahrungen dürften schon für den Nachweis genügen, daſs die in der Kartoffelpflanze zu gewissen Zeiten sich anhäufenden Nitrate nicht das Produkt eines an die Vegetation als solche geknüpften Prozesses vorstellen, sondern daſs die Bedingungen ihres Auftretens auſserhalb der Pflanze gesucht werden müssen. Ob es dazu bereits fertiger Salpetersäure in allen Fällen bedarf, oder ob unsere Pflanze auch anderweitige Stickstoffnahrung unter Umständen zu Nitraten erst umbildet, wird durch diese Beobachtung zwar noch nicht sicher entschieden; festgestellt erscheint aber, daſs die konstituierende Körpersubstanz nicht das Material dafür hergiebt. (*Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch.* 1887. **999.**)

Kleine Mitteilungen.

Über die Hautbildung beim Erhitzen der Milch, von P. Sempritzky. Wenn man Milch erhitzt, bildet sich bekanntlich eine Haut auf der Oberfläche der Milch, nimmt man die Haut ab, so bildet sich alsbald eine neue Haut, und man kann dies 50mal und öfter mit derselben Milch wiederholen. Wenn man über kochende Milch, welcher man durch das wegdampfende Wasser fortwährend wieder ersetzt, kalte Luft bläst, werden die Häutchen fortwährend zerrissen und fallen zu Boden.

Endlich hört nach einiger Zeit die Hautbilduug auf, und es ist dann wenig Kaseïn und kein Albumin mehr in der übrig gebliebenen Flüssigkeit gelöst.

Die Bildung von Häutchen auf Milch erfolgt um so leichter, je näher am Kochen die Milch ist, kommt die Temperatur auf 50° herab, so hört die Hautbildung auf. Ebenso bleibt die Hautbildung aus, wenn die Milch mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist.

Verf. hat das Gewicht der als „Haut“ gefällten und 50mal abgenommenen Eiweiſssubstanz bestimmt und gefunden, daſs es ca. 1 p. z. der Milch, also bedeutend mehr als das vorhanden gewesene Albumin (0,4 p. z.) betrug: also muſs neben dem, wie bekannt, durch Hitze koagulierbaren Albumin auch hiernach Kaseïn der Milch in die Häutchen eingegangen und folglich bei diesem Vorgange gefällt worden sein. (*Milch-Industr.* 1887. 90.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg u. Leipzig. — Druck von J. F. Richter in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 22. VII. Jahrgang. 4. Juni 1887.

Original-Abhandlungen.

Über das Verhalten der aufgeschlossenen Phosphorsäure in aus belgischen Rohphosphaten hergestellten Superphosphaten gegen die üblichen Lösungsmittel bei längerem Lagern.

Im Laufe einer Reihe von vergleichenden Untersuchungen, welche ich angestellt hatte, um festzustellen, in wie weit die PETERMANNsche und die WAGNERsche Methode zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure bei verschiedenen Untersuchungsobjekten auseinandergehen, hatte ich die Bemerkung gemacht, daſs in Superphosphaten, welche längere Zeit gelegen hatten, nicht allein die wasserlösliche Phosphorsäure wesentlich zurückgegangen war, sondern auch die, welche mit der WAGNERschen Lösung gefunden wird. Weniger bemerkenswert war dies mit derjenigen Form der aufgeschlossenen Phosphorsäure, welche man mit der PETERMANNschen Lösung findet.

Da nun aus dieser Thatsache sowohl für den Konsumenten als auch für den Fabrikanten leicht unliebsame Differenzen und Verluste entstehen können, so habe ich durch eine Reihe von Versuchen festzustellen versucht, in wie weit obige Beobachtung begründet war.

Nachstehende Zusammenstellungen enthalten:

1. Eine Anzahl analytischer Daten, welche keinen andern Zweck hatten, als vergleichende Zahlen über die beiden erwähnten Methoden zu erhalten. Die dabei verwendeten Rohphosphate haben einen Gehalt von circa 2,5—3 p. z. Eisenoxyd und Thonerde

2. Eine Versuchsreihe von ähnlichem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt wie bei 1, aber unter Anwendung verschiedener Säuremengen und periodischer Untersuchungszeit.

3. Eine Versuchsreihe a b und c, zu welcher Rohphosphate von sehr hohem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt angewendet worden waren; a und b unter Anwendung verschiedener Säuremengen und nur einmal analysiert; c. unter Anwendung verschiedener Säuremengen und in verschiedenen Perioden analysiert.

Betreffs der analytischen Methoden bemerke ich, daſs ich mich streng an die von PETERMANN[1] und WAGNER[2] angegebenen Vorschriften gehalten habe, nur bin ich bei der Phosphorsäurebestimmung in den sehr stark eisenoxyd- und thonerdehaltigen Superphosphaten nach PETERMANN insofern von der ursprünglichen Methode abgewichen, als ich die Fällung in der sonst absolut gleich hergestellten Lösung nicht direkt mit Magnesiamixtur vornahm, sondern vorher mit molybdänsaurem Ammoniak fällte. Während nämlich vergleichende Bestimmungen in den ammoniakalischen Citratlösungen der weniger eisenoxyd- und thonerdehaltigen Fabrikate durch direkte Fällung gut übereinstimmende Zahlen ergeben hatten, gingen diese letzteren bei stark eisenoxyd- und thonerdehaltigen Superphosphaten ziemlich weit auseinander. Ich zog deshalb die vorherige Fällung mit molybdänsaurem Ammoniak vor.

I. Eisenoxyd- und Thonerdegehalt des Rohphosphats 2,5—3 p.z.

Superphosphat bezeichnet:	Wasserlöslich	Löslich nach WAGNER	Löslich nach PETERMANN	Totalphosphorsäure
14p.z.wasserl.	14,15 p. z.	15,04 p. z.	15,28 p. z.	15,42 p. z.
12 „ „	12,50 „	12,80 „	13,28 „	13,32 „
10 „ „	10,25 „	10,88 „	11,90 „	12,16 „

II. Eisenoxyd- und Thonerdegehalt des Rohphosphats 2,5—3 p.z.

Verhältnis v. Rohphosphat zu Säure v. 50°	Datum der Bestimmung	Wasserlösl. Phosphorsäure	Löslich nach WAGNER	Löslich nach PETERMANN	Totalphosphorsäure
100 : 85	23./10. 86	9,82 p.z.	11,69 p.z.	12,38 p.z.	12,80 p.z.
	1./12. 86	8,58 „	9,67 „	11,92 „	— „
	9./12. 86	8,25 „	9,38 „	12,01 „	— „
	5./1. 87	8,48 „	9,63 „	12,00 „	— „
100 : 90	23./11. 86	10,10 p.z.	11,69 p.z.	12,51 p.z.	12,54 p.z.
	1./12. 86	8,81 „	9,75 „	11,93 „	— „
	9./12. 86	8,46 „	9,21 „	11,99 „	— „
	5./1. 87	8,45 „	9,36 „	11,77 „	— „
100 : 95	23./11. 86	10,38 p.z.	11,92 p.z.	12,05 p.z.	12,12 p.z.
	1./12. 86	8,92 „	9,79 „	11,75 „	— „
	9./12. 86	8,20 „	9,25 „	11,75 „	— „
	5./1. 87	8,30 „	9,20 „	11,58 „	— „
100:100	23./11. 86	10,27 p.z.	11,72 p.z.	11,94 p.z.	11,99 p.z.
	1./12. 86	9,34 „	10,53 „	11,87 „	— „
	9./12. 86	9,50 „	9,76 „	11,83 „	— „
	5./1. 87	9,44 „	9,76 „	11,67 „	— „

[1] *Bulletin de la Station agricole de l'état à Gimbloux*, Nr. 38.
[2] FRESENIUS, *quant. Analyse*. 6. Aufl. 2. 703.

IIIa. Eisenoxyd- und Thonerdegehalt des Rohphosphats 9,70 p. z.

Verhältnis von Rohphosphat zu Säure von 50°	Wasserlöslich	Löslich nach WAGNER	Löslich nach PETERMANN	Totalphosphorsäure
100 : 90	3,65 p. z.	6,91 p. z.	9,44 p. z.	11,52 p. z.
100 : 95	4,44 „	7,74 „	9,68 „	11,11 „
100 : 100	5,17 „	8,06 „	9,84 „	10,82 „

IIIb. Eisenoxyd- und Thonerdegehalt des Rohphosphats 8,52 p. z.

Verhältnis von Rohphosphat zu Säure von 50°	Wasserlöslich	Löslich nach WAGNER	Löslich nach PETERMANN	Totalphosphorsäure
100 : 80	6,34 p. z.	—	—	14,98 p. z.
100 : 85	6,81 „	8,96 p. z.	11,21 p. z.	14,65 „
100 : 90	8,38 „	8,96 „	11,52 „	14,16 „
100 : 95	8,65 „	9,50 „	11,76 „	13,76 „
100 : 100	8,75 „	9,56 „	12,40 „	13,46 „

IIIc. Eisenoxyd- und Thonerdegehalt des Rohphosphats 8,27 p. z.

Verhältnis von Rohphosphat zu Säure von 52°	Datum der Analyse	Wasserlöslich	Löslich nach WAGNER	Löslich nach PETERMANN	Totalphosphorsäure
100:90	13./1. 87	3,13 p.z.	5,81 p.z.	10,00 p.z.	10,62 p.z.
	11./2. 87	2,48 „	4,76 „	9,88 „	— „
	12./3. 87	2,64 „	4,83 „	10,03 „	— „
100:95	13./1. 87	3,58 p.z.	6,09 p.z.	10,31 p.z.	10,57 p.z.
	11./2. 87	2,27 „	4,41 „	10,23 „	— „
	12./3. 87	1,41 „	4,45 „	10,23 „	— „
100:100	13./1. 87	3,83 p.z.	5,63 p.z.	10,04 p.z.	10,05 p.z.
	11./2. 87	2,72 „	4,76 „	10,01 „	— „
	12./3. 87	1,85 „	4,13 „	10,14 „	— „

Die vorstehenden Versuchsreihen haben nun folgendes ergeben:

1. Die PETERMANNsche Methode gibt bei Superphosphaten unter allen Umständen höhere Resultate wie die WAGNERsche.

2. Bei Superphosphaten mit geringem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt (siehe Tabelle I und II) sind die Differenzen zwischen den beiden Methoden kurz nach der Aufschliefsung nicht so bedeutend, dagegen nimmt schon nach 8 Tagen der Gehalt an löslicher Phosphorsäure nach WAGNER, gleichzeitig mit der wasserlöslichen in der Weise ab, dafs von 100 Tln. an nach WAGNER löslich gewesener Phosphorsäure circa 17 Tle. unlöslich geworden sind. Bei Anwendung gröfserer Säuremengen ist dieser Rückgang in den ersten 8 Tagen unbedeutender, als bei Anwendung geringerer Mengen, wird aber nach 14 Tagen ein gleich grofser. Von da ab findet weder in der wasserlöslichen noch in der nach WAGNER löslichen Phosphorsäure eine weitere Veränderung statt, selbst nach weiterem, 4—6 wöchentlichem Liegen. Die Bestimmungen nach PETERMANN in diesen Superphosphaten lassen

nur eine verhältnismäſsig geringe Abnahme der nach dieser Methode zu findenden aufgeschlossenen Phosphorsäure erkennen. Die Differenzen liegen wohl zum Teil an den Fehlerquellen der Analyse selbst.

3. Bei Superphosphaten von hohem Eisenoxyd- und Thonerdegehalt findet man schon kurze Zeit nach der Aufschlieſsung zwischen beiden Methoden ganz wesentliche Differenzen (Tabelle IIIa, b und c). Dieselben werden aber immer gröſser, wenn die Fabrikate lagern. Auch hier bleiben die Zahlen nach PETERMANN fast absolut konstant, während nach WAGNER ebenso wie bei der wasserlöslichen Phosphorsäure eine ganz wesentliche Abnahme stattfindet.

Antwerpen, den 20. April 1887. A. BEYER.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Neue Gasbürette, von B. FRANKE. Die nachstehend beschriebene Bürette gestattet eine Wiederbenutzung der Reagenzien; bei ihr kommen alle Gestelle, das Druckreservoir und der Dreiweghahn in Wegfall, und bei Handhabung derselben werden Gasverluste vermieden; schon bei geringer Übung läſst sich innerhalb 15 Minuten eine Rauchgasanalyse ausführen. Ein weiterer Vorzug besteht auch darin, daſs man genau kontrollieren kann, ob aus der langen Bürette alles Reagens von der Innenwand abgeflossen ist, wozu bekanntlich bei diesen Reagenzien verschiedene Zeiten gehören; ferner unterbleibt die Operation des so lästigen Absaugens behufs Beschickung mit den Absorptionsflüssigkeiten.

Diese Bürette hat folgende Konstruktion (s. Figur) und wird in nachstehend beschriebener Weise benutzt:

Die Gasbürette besteht aus dem zur Aufnahme des Reagens dienenden Behälter *B* und dem Meſsraum *A*, welche durch einen mit weiter Bohrung versehenen Hahn *b* miteinander verbunden sind; durch letzteren wird im Meſsraume ein bestimmtes Gasvolumen abgeschlossen, während das offene Ende des Behälters *B* durch eine eingeschobene Kappe mit Hahn luftdicht abgeschlossen wird. Diese Einrichtungen (weite Hahnbohrung und Kappe mit Hahn) ermöglichen, daſs mit einemmale viel Reagens ohne Saugen in den Meſsraum eingebracht und daraus entfernt werden kann, womit auch gleichzeitig eine vollständige Ausnutzung des Reagens verbunden ist. Das freie Ende des Meſsraums wird durch einen einfachen Hahn abgeschlossen. Der 0-Punkt der Teilskala der Bürette liegt in der Hahnbohrung *b*. Der Inhalt des Meſsraums, inkl. Hahnbohrung *b*, beträgt genau 100 ccm.

Die Füllung der Bürette mit dem zu untersuchenden Gase geschieht am einfachsten dadurch, dafs man längere Zeit dasselbe durch diese Bürette hindurch leitet. Hat man dagegen nur ein kleines Gasquantum zur Verfügung, so verfährt man behufs Füllung der Bürette in der Weise, dafs man zuerst dieselbe mit Wasser vollständig füllt, worauf dann die Kappe mit offenem Hahne eingeschoben wird, der sodann geschlossen wird. Man verbindet nun *d* mit der Gasquelle, öffnet *c* und läfst das Wasser abfliefsen, bis etwa $^1/_3$ des Raumes von *B* geleert ist, schliefst Hahn *a* und taucht die Bürette in ein mit Wasser gefülltes Standgefäfs soweit ein, bis das Wasser innen und aufsen gleich hoch steht, in welcher Stellung der Hahn *b* geschlossen wird. Man hat auf diese Weise ein bestimmtes Gasvolumen unter gewöhnlichem Luftdruck eingeschlossen. Nun wird die Kappe herabgenommen, das Wasser ausgegossen und Kalilauge eingefüllt, sodann die Kappe mit offenem Hahne eingeschoben, der dann geschlossen wird. Der Reagensbehälter *B* darf nicht die kleinsten Luftbläschen enthalten. Man öffnet nun Hahn *b*, damit die Kalilauge nach *A* fliefsen kann, schüttelt gut durch, stellt die Bürette in senkrechte Lage und wartet kurze Zeit, bis die Kalilauge den Reagensbehälter *B* vollständig angefüllt hat. Sodann wird Hahn *b* geschlossen, die Kappe mit offenem Hahne herabgezogen und die Kalilauge ausgegossen. Man wäscht nun den Reagensbehälter *B* mit Wasser gut aus, füllt ihn sodann in der angegebenen Weise vollständig mit Wasser und taucht die Bürette in das mit Wasser gefüllte Standgefäfs. Hierauf wird Hahn *b* geöffnet und bei gleichem Wasserstande die Anzahl ccm abgelesen, welche direkt die Volumenprozente Kohlensäure angeben, die in dem zu untersuchenden Gase enthalten waren.

Ist eine Sauerstoff- und Kohlenoxydgasbestimmung des zu untersuchenden Gases vorzunehmen, so verfährt man in gleicher Weise wie bei der Kohlensäurebestimmung, natürlich unter Anwendung der entsprechenden Absorptionsflüssigkeiten.

Bezüglich der Kohlenoxydbestimmung ist noch zu erwähnen, dafs man vor der Einbringung der Absorptionsflüssigkeit das Wasser, welches im Mefsraum enthalten ist, mittels einer Saugflasche, wie bei der Bunteschen Gasbürette, fortnimmt und hierauf, wie schon beschrieben, weiter arbeitet. Dieses einmalige Absaugen der Flüssigkeit hat den Zweck, dafs man nach der Absorption des Kohlenoxyds die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür vollständig aus dem Mefsraume entfernen kann. Man mufs nun noch, bevor man abliest, das Gas mit dem auf die angegebene Weise eingebrachten Wasser gut durchschütteln, damit die kleinen Mengen Ammoniak, die sich stets verflüchtigen, von dem Wasser absorbiert werden.

Diese Gasbürette, deren Ausführung die bekannte Firma Greiner & Friedrichs in Stützerbach übernommen hat, wird sich gewifs infolge der Einfachheit ihrer Konstruktion und ihrer leichten Handhabung viele Freunde erwerben. (*Journ. f. prakt. Chem.* 1887. 260.)

Beobachtungen über Phosphoreszenz, von Lommel. Verf. hat

eine Reihe von Dr. SCHUCHARDT in Görlitz bezogener phosphoreszierender Substanzen untersucht. Zwölf dieser Präparate bestanden aus Schwefelcalcium, und zeigten die verschiedensten Phosphoreszenzfarben von Rot bis Violett. Man weifs, dafs diese Verschiedenheit der Farbentöne nicht durch die chemische Zusammensetzung des Präparats, sondern durch Umstände, welche die Darstellung begleiten, bedingt wird, z. B. durch die Natur und physikalische Beschaffenheit der Calciumverbindung, von welcher man bei der Darstellung ausging, von der Höhe der Temperatur, welcher das Präparat ausgesetzt war, und vielleicht noch von einer Reihe andrer nicht bekannter Bedingungen.

Wenn nun auch auf den ersten Blick die Beschaffenheit des ausgestrahlten Lichtes nicht von der chemischen Zusammensetzung, sondern von äufseren Umständen in anscheinend regelloser Weise abzuhängen scheint, so drängt sich doch die Frage auf, ob nicht vielleicht doch das ausgestrahlte Phosphoreszenzlicht bei spektraler Analyse Merkmale zeige, welche allen Präparaten gleicher chemischer Zusammensetzung gemeinsam sind.

Die spektralanalytische Untersuchung ergab nun in der That, dafs alle Schwefelcalciumsorten darin übereinstimmen, dafs das von ihnen ausgestrahlte Licht 3 Maxima der Lichtstärke im Gelb $\lambda = 584$, im Grün $\lambda = 517$, im Blau $\lambda = 462$ zeigt, welche für alle Schwefelcalciumpräparate an denselben Stellen des Spektrums liegen; sie unterscheiden sich nur dadurch voneinander, dafs diese Maxima bei den verschiedenen Sorten verschieden stark entwickelt sind, so zwar, dafs eins oder zwei derselben auch ganz fehlen können. Durch die verschiedene relative Ausbildung dieser 3 Maxima der Emission wird die verschiedene Farbenmischung des ausgestrahlten Phosphoreszenzlichtes bedingt.

Für die gleichfalls untersuchten Schwefelstrontiumsorten ergibt sich, dafs ihr Emissionsspektrum von dem des Schwefelcalciums so wesentlich verschieden ist, dafs beide auch bei gleichem Farbenton spektroskopisch leicht zu unterscheiden sind.

Bekanntlich wird das Phosphoreszenzlicht, nachdem es durch die brechbaren Strahlen erregt worden ist, durch die weniger brechbaren und namentlich durch die ultraroten Strahlen zunächst zu hellerem Aufleuchten angefacht und sodann ausgelöscht.

Schon früher hatte LOMMEL nachgewiesen, dafs sich die verschiedenen Schwefelcalciumsorten hinsichtlich der zuerst anfachenden und dann auslöschenden Wirkung der weniger brechbaren Strahlen verschieden verhalten, was die Dauer der Anfachung und den Verlauf der Auslöschung ihrer Phosphoreszenz anlangt. Es wurden nun auch die obigen Salze nach dieser Richtung hin untersucht und aus den Beobachtungen ergab sich, dafs ein starkes Aufleuchten von erheblicher Dauer nur jene Schwefelcalciumsorten auszeichnet, in deren Emissionsspektrum das grüne Maximum gut entwickelt und dauernd vorhanden ist.

Schliefslich wurde noch auf die Salze ein Spektrum geworfen und die durch dasselbe hervorgerufene Phosphoreszenz beobachtet.

Bei allen Schwefelcalciumsorten erstreckt sich die Erregung etwa von $\lambda = 490$ (vor F) bis $\lambda = 345$ (Linie O); durch ein Minimum bei $\lambda = 390$ (etwas jenseits H) wird diese leuchtende Strecke in zwei Partien geteilt, deren erste ihr Maximum der Lichtstärke bei $\lambda = 430$ (etwa bei G), deren letztere das ihrige bei $\lambda = 360$ (Linie N) zeigt. Bei zwei Salzen besitzt das erste Licht in seiner ganzen Erstreckung denselben blauen Farbenton, bei drei andern dagegen erscheint nur der erste Teil blau, der zweite dagegen grün, und zwar schon vor dem Minimum mit der Farbe beginnend, bei noch drei andern ist das Minimum ganz dunkel und scheidet das Spektrum in zwei weit getrennte und völlig verschiedene, doch jeder für sich gleichmäfsig, gefärbte Teile, und zwar ist die zweite von den ultravioletten Strahlen erregte Partie orange, die erste dagegen, welche von den blauen und violetten Strahlen hervorgerufen wird, violett oder blau. Es ergiebt sich also die bemerkenswerte Thatsache, dafs bei diesen Substanzen die weniger brechbaren Strahlen des Phosphoreszenzlichtes gerade durch die stärker brechbaren des erregenden Lichtes hervorgerufen werden. (*Sitz.-Ber. der k. b. Akad. der Wiss.* 1886. 283. *Naturf.* 1887. 169.)

Über das Kleingefüge des schmiedbaren Eisens, besonders des Stahles, von MARTENS. Zur Erzielung eines erspriefslichen Erfolges beim Studium des Kleingefüges der Metalle hält es der Verfasser für rätlich, wenn man dem von ihm früher eingeschlagenen Wege folgt und von den Bruchflächen ausgehend die Kristallisationserscheinungen erforscht und schliefslich zu den Schliffflächen übergeht. Nachdem hier die Hauptvorkommnisse studiert sind, wird man zweckmäfsig zum Studium der Nebenerscheinungen, wie sie durch die einzelnen Hütten- und Verarbeitungsprozesse bedingt sind, schreiten, nicht aber sofort und ohne derartige vorbereitende Arbeiten zur Untersuchung der Nebenerscheinungen übergeben, weil sich sonst Voreingenommenheit und Trugschlüsse leicht einstellen. Beim Studium der Bruchflächen kann man immer nur geringe Vergröfserungen anwenden, und empfehlen sich besonders Gläser von grosser Bildtiefe, wie die Objektivsysteme a * and a a von CARL ZEISS in Jena oder allenfalls A. Die photographische Aufnahme mufs mit einer noch geringeren Vergröfserung, am besten mit der drei- bis sechsfachen bewirkt werden, und sind von dem Verfasser bereits 1879 dementsprechend Glasnegative und Positive angefertigt worden. Die Ausführung der Aufnahme von Bruchflächen und Schliffen bietet keine nennenswerten Schwierigkeiten, nur mufs man sich hüten, die Leistungsfähigkeit der photographischen Abbildung zu überschätzen, da die Photographie für den Mikroskopiker immer nur ein Hilfsmittel sein kann, welches seine Gefahren in sich birgt. Ein seine Zeichnungen selbst fertigender Beobachter wird gerade durch diese Arbeit veranlafst, viel genauer und tiefer in die Einzelheiten seiner Forschungsgegenstände einzudringen, als derjenige, welcher sich mit der blofsen Beobachtung und der Photographie begnügt, welch letztere allein verwendet gar zu leicht Selbstzweck wird und dann zur Verflachung und Flüchtigkeit führt.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen wird dann an einer Anzahl vortrefflicher Abbildungen beispielsweise das Kleingefüge von Stahlbruchflächen einer gründlichen Beurteilung unterzogen, und muſs, da ohne Abbildungen unverständlich, zum Studium des Weiteren auf die Quelle verwiesen werden. (*Stahl und Eisen*. 1887. Nr. 4. *Berg- u. Hüttenm. Ztg*. 1887. 185.)

Maſsanalytische Schwefelprobe, von Foehr. Diese Methode gibt genaue Resultate mit solchen Schwefelmetallen, welche mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff entwickeln, verläuft rasch (in 1 Stunde) und eignet sich besonders für tägliche Betriebsproben, z. B. für Roheisen, geschwefelte Erze, Blei- und Kupfersteine u. s. w. Man übergieſst die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, leitet das entwickelte Schwefelwasserstoffgas in eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Zink, bringt letztere nebst dem gefällten Schwefelzink in eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in einem gröſseren Becherglase ($ZnS + Fe_2[SO_4]_3 = ZnSO + 2FeSO_4 + S$) und titriert das entstandene Eisenoxydul mit Chamäleonlösung bis zur Rosafärbung, wo dann für 1 Schwefel 2 Eisenoxydul titriert werden. Der auf letzteres gestellte Chamäleontiter ist zur Berechnung für Schwefelwasserstoff mit 0,3036 und für Schwefel mit 0,2857 zu multiplizieren. Wesentliche Erfordernisse zum Gelingen der Probe sind kaltes Titrieren und gleichzeitige reichliche Entwickelung von Wasserstoff neben Schwefelwasserstoff, damit letzterer sich mit beim Lösen etwa entstehendem Eisenoxydsalz nicht umsetzt ($Fe_2[SO_4]_3 + SH_2 = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S$) oder vorhandene Schwermetalle, wie Kupfer, Blei u. s. w., im Lösegefäſs nicht ausfällt. Man muſs deshalb, wenn die Substanz mit der Säure keinen oder nicht genügenden Wasserstoff entwickelt, die zehnfache Menge von ersterer Zinkpulver zusetzen.

Bei einer Vergleichung dieses Verfahrens mit andern Schwefelbestimmungsmethoden erwies sich die maſsanalytische Probe von Elliot (Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge und Titrieren mit Jod) ganz unzulänglich, indem durch die beim Behandeln des Roheisens mit Salzsäure entwickelten teilweise in die Natronlösung übergegangenen Kohlenwasserstoffe die Resultate bedeutend in die Höhe gezogen werden und manche Roheisensorten beim Digeriereren mit Salzsäure nicht allen Schwefel abzugeben scheinen. Aus demselben Grunde fallen die Resultate nach der Hoppmeierschen Methode (Auffangen des Schwefelwasserstoffes in einer Lösung von Jod in Jodkalium und Titrieren des Jodrestes) zu hoch aus. Fresenius' Methode (Einleiten des Schwefelwasserstoffes in eine alkalische Bleilösung und Auswägen des Schwefelbleies) ist zwar genau, aber für die Praxis zu umständlich. Genaue Resultate in verhältnismäſsig kurzer Zeit werden durch die Ledebursche Brommethode erhalten, dieselbe ist aber für tägliche Betriebsproben ebenfalls zu kompliziert, gleichwie auch die Reinhardtsche Probe. Viel besser eignet sich zu Betriebsproben die Wiborghsche kolorimetrische Probe. (*Chem. techn. Ztg*. 1887. Nr. 8. *Berg- und Hüttenm. Ztg*. 1887. 185.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Über die Veränderung der Milch durch das Gefrieren, von Kaiser und Schmieder. Verf. liefsen eine Milchprobe zur Hälfte gefrieren und untersuchten dann den flüssig gebliebenen und gefrorenen Anteil, letzteren nach dem Auftauen für sich. Aus dem Vergleiche geht hervor, dafs sich die Bestandteile, welche in der Milch gelöst sind, wie Säure, Kaseïn, Milchzucker und Salz, vorwiegend in dem flüssig gebliebenen Anteile anhäufen und demnach ein höheres spezifisches Gewicht desselben bedingen, während das Fett vorzugsweise in dem Eise enthalten ist. Indes ist diese Verteilung des Fettes nicht in allen Fällen dieselbe, wie der Erfolg eines zweiten Versuches lehrte, bei welchem die Milch vollständig zum Gefrieren gebracht, und dann durch vorsichtiges Auftauen zur Hälfte flüssig gemacht wurde. Die Verteilung des Fettes hängt, wie Verf. annehmen, mit der verschiedenen Geschwindigkeit des Gefrierens zusammen. Wenn die Milch schnell gefriert, so ist ihr zum Aufrahmen keine Zeit gelassen, und das Fett wird im gefrorenen und flüssig gebliebenen Teile in ungefähr gleicher Menge vorhanden sein. Beim langsamen Gefrieren steigt das Fett in die Höhe und wird von den Eisplättchen eingeschlossen. Der flüssige Teil fliefst zwischen den Kristallen ab, während das Fett zum gröfsten Teile mechanisch zurückgehalten wird. Der Trockensubstanzgehalt des flüssig gebliebenen Anteils der Milch ist beträchtlich gröfser als der des gefrorenen und wieder aufgetauten Anteils. Aus allem geht hervor, dafs man niemals Milch, welche noch Eis enthält, verkaufen soll, sondern stets vorher dafür Sorge zu tragen hat, dafs das Eis geschmolzen ist. Vor allen Dingen ist den Polizeiorganen im Winter bei den vorzunehmenden Untersuchungen Vorsicht anzuraten, um nicht Lieferanten zu verdächtigen, welche es vielleicht gar nicht verdienen. (*Milch-Ztg.* **16.** 197—99. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 433.)

Verwendung arsenhaltiger roher Salzsäure zur Kohlensäureerzeugung bei Bierdruckapparaten. Durch Verordnung der Kreishauptmannschaft zu Dresden wurde vor einiger Zeit die Verwendung arsenhaltiger HCl zu gedachtem Zwecke verboten. Infolgedessen hat das Ministerium des Innern ein Gutachten des Landes-Medizinal-Kollegiums eingeholt, welches auf Grund experimenteller Versuche die Verwendung arsenhaltiger Salzsäure für obengedachten Zweck für unbedenklich erklärt. Die einschlägigen Versuche sind durch die Chemische Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege ausgeführt worden und haben ergeben, dafs Chlorarsen (in dieser Form ist das Arsen in roher Salzsäure vorhanden) nur aus ganz konzentrierter Salzsäure durch einen Gasstrom (Luft, Kohlensäure) verflüchtigt werden könne, während bei entsprechender Verdünnung mit Wasser (1 + 3) eine Umsetzung in HCl und As_2O_3 erfolgt, welche die Eigenschaft einer Verflüchtigung mit entweichender CO_2 nicht zeigt. Das Wasser in den Vorlegeflaschen wurde demgemäfs in allen Fällen absolut arsenfrei gefunden, und ist somit zur Evidenz nachgewiesen, dafs bei Ver-

wendung arsenhaltiger roher Salzsäure zur CO_2-Erzeugung, wenn dieselbe in Verdünnung angewandt wird, die Übertragung von Arsen in das Bier nicht zu befürchten ist. (*Pharm. Centralh.* 1887. 229.)

5. Pharmazie.

Über die Verwendbarkeit der Magnesia usta bei der maſsanalytischen Bestimmung der Blausäure in Bittermandelwasser von E. SCHACHT. Die von der Pharmakopöe aufgenommene VIELHABERsche Methode zur Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser wird nach dem Vorschlage von MYLIUS häufig dahin abgeändert, daſs statt des vorgeschriebenen Magnesium pultiforme eine Anreibung von Magnesia usta mit Wasser angewandt wird. MYLIUS sagt über diese Abänderung in der *Pharm. Centralhalle* (1882. S. 516): „Das Reagens Magnesium hydricum pultiforme ist für die Blausäuretitrierung ganz überflüssig; vielmehr kann man sich ebensogut einer Anreibung von Magnesia usta bedienen (deutscher, nicht englischer). Man reibe 2 g chlorfreie Magnesia usta mit 50 g Wasser an und verwende von diesem Brei, der um so besser ist, je älter er wird, für jede Titrierung 3 g.“ Leider ist diese äuserst bequeme Abänderung für die Praxis nicht immer brauchbar.

Die Pharm. Germ. II verlangt von der Magnesia usta, daſs die mit Hilfe von Essigsäure bewirkte wässerige Lösung, mit Salpetersäure angesäuert, durch Baryumnitrat nicht, durch Silbernitrat nach zwei Minuten nur opalisierend getrübt wird; sie darf also eine ganz geringe Spur von Chlor enthalten. Eine kürzlich erhaltene Probe von Magnesia usta hielt die Forderungen der Pharmakopöe gut aus, war aber zur Titrierung des Bittermandelwassers nicht zu verwenden, weil dieselbe Schwefel, vielleicht als Magnesiumoxysulfuret (durch Baryumnitrat wurde keine Trübung erhalten), enthielt. Diese Magnesia, mit der Silberlösung zusammengebracht, bewirkte nach ganz kurzer Zeit einen tief schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber.

Wird eine solche Magnesia usta mit Salzsäure und Brom behandelt, so läſst sich im Filtrat deutlich Schwefelsäure nachweisen. Durch bloſses Auskochen wird der Schwefelgehalt der Magnesia usta nicht entfernt. (*Pharm. Centralh.* 1887. 239.)

Über Vinum Chinae Pharm. Germ. II, von E. SCHACHT. Verf. wendet sich gegen die von O. LIEBREICH ausgesprochene Ansicht, daſs man bei Aufstellung der Vorschrift zu Vinum Chinae von der falschen Voraussetzung ausgegangen sei, der Chinawein müſste einen möglichst hohen Alkaloidgehalt haben, während man die wirksame Chinagerbsäure gar nicht berücksichtigt hätte, die doch als tonisierendes Amarum in erster Linie die Wirkung des Präparats bedinge. Diese Ansicht LIEBREICHS ist aber eine grundfalsche, denn aus der Cortex Chinae Pharm. Germ. II zieht verdünnter Weingeist einen Teil der Alkaloide, und zwar in Verbindung mit Chinagerbsäure, Chinovin und Chinovasäure, vielleicht auch in Verbindung mit Chinasäure, obwohl letztere wohl mehr als Kalksalz vorhanden sein dürfte, aus. Ferner geht etwas

roter Rindenfarbstoff (Chinarot?) in Lösung, gelbliches Harz und Cinchol, ein dem Cholesterin ähnlicher Körper. In der Pharmakopöe-Kommission, in welcher bekanntlich neben 7 Apothekern die stattliche Reihe von 18 Klinikern, Ärzten und Pharmakologen vorhanden war, war man sich selbstverständlich darüber klar, dafs nicht die Chininwirkung als solche, sondern die tonisierende der Chinagerbsäure in Frage kam. O. LIEBREICH tadelt ferner den Glycerinzusatz und behauptet, dafs das Glycerin die tonisierende Wirkung des Chinaweines aufhebe. Die betreffenden 18 Mitglieder der Pharmakopöe-Kommission waren andrer Ansicht, glaubten vielmehr für die Vorschrift stimmen zu sollen, welche ein Präparat liefert, welches weder eine Lösung von Chinaalkaloiden in Wein, noch ein durch Zuckerzusatz leicht in Gärung übergehendes Mixtum compositum ist. (*Pharm. Centralh.* 1887. 239.)

6. Physiologie.

Über einige Umwandlungen, die in den Wässern durch die Entwickelung von Bakterien stattfinden, von T. LEONE. In einer früheren Arbeit (*Archiv für Hygiene.* 1886. 168) hat der Verf. gezeigt, dafs die Mikroorganismen in Trinkwässern ungeheuer schnell anwachsen können, selbst wenn nur geringe Mengen von nährender Substanz darin vorhanden sind, dafs dieses Anwachsen aber eine Grenze hat und dafs jenseits dieser Grenze die Menge der Organismen allmählich wieder abnimmt. Die damaligen Versuche wurden mit dem als besonders rein bekannten Mangfallwasser von München angestellt und aus ihnen der Schlufs gezogen, dafs die hygieinischen Eigenschaften eines Wassers innerhalb weniger Tage sehr veränderlich sein können. Durch seine Versuche will der Verf. den Gang der Zersetzung der organischen Substanzen untersuchen, wie dieser durch die Entwickelung von Bakterien veranlafst wird; hauptsächlich richtet er sein Augenmerk auf die stickstoffhaltigen Produkte: Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure. Aus seinen Versuchen folgt, dafs durch das Leben der Bakterien die im Wasser enthaltene organische Substanz, während sie sich zersetzt, Ammoniak bildet, in einer zweiten Periode wird das Ammoniak zu nitrosen Produkten und diese schliefslich zu Salpetersäure oxydiert. Verf. wendet sich gegen die in jüngster Zeit aufgestellte Ansicht, dafs gewisse Mikroorganismen nitrifizierend wirken, andre dagegen die Nitrate wieder zu Nitriten und Ammoniak reduzieren. Nach ihm sind es dieselben Organismen, die je nach Umständen sowohl nitrifizierend, als Nitrate zerstörend wirken können. Diese doppelte Funktion der Bakterien ist aber nur eine scheinbare; dieselben wirken stets oxydierend auf die organische Substanz und ihre Zersetzungsprodukte, nur dafs in der ersten Phase der zur Oxydation nötige Sauerstoff auch von jenen Körpern, die ihn leicht abgeben können, z. B. den Nitraten geliefert wird. An der Oxydation des Ammoniaks in salpetrige und Salpetersäure nimmt stets der atmosphärische Sauerstoff hervorragenden Anteil. (*Gazz. chim.* **16.** 1886. 505—511. *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.* 1887. 226.)

Berichte über Versammlungen u. s. w.

Preisausschreiben. Seitens des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands wird eine Arbeit gewünscht, welche bezweckt, die Siedetemperaturen der Benzolkohlenwasserstoffe bis zu den Xylolen aufwärts und einer Anzahl, aus diesen zusammengestellten, den Handelsbenzolen angepafsten Gemische bei verschiedenen innerhalb 720—780 mm liegenden Barometerständen festzulegen.

Dieselben müssen derart zusammengestellt sein, dafs mit den ermittelten Zahlen eine Umrechnung der bei irgend einem Barometerstand beobachteten Siedetemperaturen auf eine dem Normalbarometerstand entsprechende möglich ist.

Die vom Vorstande des gen. Vereins bereit gestellten Mittel gestatten für die beste Arbeit einen Preis von mindestens 300 M. zu zahlen. Als Preisrichter fungieren die Herren Holtz, Jacobsen, Krämer, Martius, Rütgers unter Hinzuziehung eines namhaften Fachgelehrten.

Die prämiierte Arbeit soll in der Vereinszeitschrift erscheinen und wird demnach auch noch seitens der Redaktion entsprechend honoriert werden.

Auf Wunsch wird den Herren Bewerbern das zu der Arbeit nötige Material zur Verfügung gestellt und würden sich dieselben zu diesem Ende an einen der oben genannten Herren zu wenden haben.

Folgende erläuternde Bemerkungen werden von G. Krämer zu vorstehendem Preisausschreiben beigegeben.

Es ist bekannt, dafs in Anlehnung an die Gewohnheiten des Londoner Marktes für den Handel mit Benzol bezw. mit den Gemischen von Benzolkohlenwasserstoffen, die zur Zeit noch immer die weitaus überwiegende Menge der Handelsbenzole bilden, lediglich die Siedetemperaturen derselben mafsgebend sind. Man unterscheidet in der Regel 90-, 50-, 30- und 0prozentiges Benzol und drückt damit aus, dafs 90, 50, 30 und 0 Prozente des fraglichen Gemisches bei 100° übergehen sollen und alles weitere bis auf den üblichen in dem Siedegefäfs verbleibenden Rest (10 p. z.) dann bis 120°.

Man kümmert sich also nicht darum, ob in dem Benzol nicht noch andre Kohlenwasserstoffe von gleichen Siedepunkten, wie z. B. die entsprechenden Olefine und Paraffine, enthalten sind, oder auch solche Körper wie Schwefelkohlenstoff und Acetonitril, die vermöge ihres niedrigen Siedepunkts die Gesamttemperatur herabzudrücken geeignet sind, sondern vertraut auf die Bezeichnung „Merchantable quality", dafs nur aus Steinkohlenteer gewonnene Benzole dem Geschäftsverkehr darin zu Grunde gelegt werden.

Wenn man nun auch im ganzen und grofsen angesichts der Solidität aller solcher mit Benzolkohlenwasserstoffen handelnden Firmen über schwere Mifsstände bei diesem Modus nicht zu klagen gehabt hat, so hat man sich doch davon überzeugen müssen, dafs derselbe nur dann zulässig ist, wenn wenigstens über die Methode der Ausführung dieser Siedepunktsbestimmungen zuvor gewisse Verabredungen getroffen sind.

So existiert denn auch in England ein stillschweigendes Übereinkommen über die Art und Weise der Ausführung, obwohl es zu einem bestimmten allgemein beobachteten Verfahren, das bindend für Käufer und Verkäufer wäre, noch nicht gekommen ist.[1] Wie grofs in dieser Beziehung überhaupt noch die Verwirrung, Deutschland nicht ausgenommen, ist, ergibt der in der *Chem. Industrie.* 1884. 7. 150 publizierte Bericht des Prof. Lunge über die Ausführung der fraktionierten Destillation, worin gezeigt wird, dafs in der That kaum eine der in Anwendung stehenden Methoden mit einer andren übereinstimmt.

Ein Schritt voran ist nun jedenfalls von der Kommission für Analysenmethoden durch fraktionierte Destillation gethan worden.

Die von ihr gemachten positiven Vorschläge[2] enthalten so viel Gutes, dafs sie wohl allgemeine Annahme verdienten, zumal für den in Rede stehenden Fall der Benzolsiedepunktbestimmungen; jedenfalls sollten der gewünschten Arbeit diese

---

[1] Vergl. Lunge, *Industrie des Steinkohlenteers.* 1881. 274.
[2] Vergl. *Chem. Industr.* 1886. 9. 328.

Vorschläge zur Richtschnur dienen. Hierbei könnte dann auch das von diesem und jenem, obwohl mit Unrecht beanstandete, aus 2 Teilen bestehende, durch eine Pappscheibe gedichtete Kochgefäfs von Metall durch ein eben solches ersetzt werden, dessen Teile hart aufeinander gelötet sind.

Wir würden auf diese Weise wenigstens zu einer einheitlichen Methode gelangen, die recht wohl imstande ist, übereinstimmende Resultate zu geben.

Sehr wesentlich würde diese Methode nun an Wert gewinnen, wenn die Veränderungen, welche die Siedetemperaturen der einzelnen Kohlenwasserstoffgemische durch den wechselnden Barometerstand erfahren, durch eine einfache, aus einer Tabelle ersichtliche Korrektur auf den Normalbarometerstand zurückgeführt werden könnten. Diese Veränderungen berechnen sich schon bei den gewöhnlichen Barometerschwankungen auf volle Prozente. So lange die Benzole, wie zur Zeit einen verhältnismäfsig geringen Wert haben, ja die Werte des Benzols und Toluols sich mehr und mehr einander nähern, ist es natürlich von geringem Belange, ob man aus einem 50prozentigen Benzol 50 oder 52 p. z. bis 100° siedende Anteile erhält. Anders aber in früheren Jahren, wo die betreffenden Werte so weit auseinander gingen, dafs 1 oder 2 p. z. mehr bis 100° siedender Anteile das fragliche Benzol gleich um mehrere Mark wertvoller machten. Diese Zeiten können immer einmal wiederkehren, und dann würde es gewifs willkommen sein, wenn man den Barometerstand mitsprechen lassen könnte, ganz abgesehen davon, dafs es überhaupt an der Zeit ist, die gar zu empirische Methode etwas rationeller auszubilden und sie wenigstens mit all den Kautelen auszustatten, die geeignet sind, etwaige Streitigkeiten zwischen Käufer und Verkäufer hintenanzuhalten.

Dies wird umsomehr notwendig, seitdem der Steinkohlenteer der Gasanstalten nicht mehr die einzige Quelle ist, aus der der Benzolbedarf gedeckt wird, sondern auch die Koks- und Ölgasteere, sowie die Überhitzungsprodukte der Petrolrückstände zur Deckung desselben mit beitragen.

Es kommt hinzu, dafs die Aufgabe bei den Benzolkohlenwasserstoffen eine verhältnismäfsig einfache ist, da das Material dazu in dem leicht zugänglichen Benzol und Toluol vorhanden ist, welche beide schon fabrikmäfsig in, für diese Zwecke nahezu ausreichender Reinheit hergestellt werden, und das durch Hinzunehmen der verhältnismäfsig leicht darzustellenden Isomeren des Xylols in befriedigender Weise ergänzt werden kann.

Gewifs würde es erwünscht sein, diese Aufgabe noch dahin erweitert zu sehen, dafs auch der Einflufs studiert wird, den die Beimengungen von nicht nitrierbaren Kohlenwasserstoffen von gleicher Siedetemperatur, wie sie in den Handelsbenzolen vorkommen, ausüben. Doch würde die Frage dadurch derartig erweitert und deren Beantwortung so sehr erschwert werden, — da es nicht ganz leicht ist die betreffenden Kohlenwasserstoffe in ausreichend reinem Zustande zu beschaffen, — dafs man fürchten müfste, dann nicht mehr das nötige Interesse dafür zu erwecken. Selbstverständlich sind natürlich neben den Bestimmungen der Siedetemperaturen auch die des spez. Gewichts für die Gemische auszuführen, da diese in der That für die Beurteilung der Reinheit der Handelsbenzole von grofser Bedeutung sind und meistens auch in den Verkehr mit herangezogen werden.

Wenn dies Preisausschreiben Erfolg haben und eine für die Praxis brauchbare Tabelle zur Umrechnung der gefundenen Siedetemperaturen daraus hervorgehen sollte, dann wird man sich auch bald über eine allgemeine giltige Methode der Siedepunktsbestimmungen einigen. Erst dann wird es an der Zeit sein an die Feststellung und Prüfung solcher Methoden heranzutreten, welche die Verunreinigungen der Handelsbenzole mit Fremdkörpern ins Auge fassen, da diese für die Beurteilung des Werts derselben von nicht geringerer Bedeutung sind, zumal ihre Anwesenheit nicht selten geradezu zu Täuschungen führt. Es ist kein Zweifel, dafs solche Methoden schon vielfach in Gebrauch stehen, doch werden sie bis jetzt aus geschäftlichen Gründen der Allgemeinheit noch vorenthalten.

Es gehören hierher die Titrierung mit Brom zur Feststellung des Gehalts von Olefinen, die Titrierung mit alkohol. Kali zur Bestimmung der in dem Handelsbenzol enthaltenen Menge Schwefelkohlenstoff, endlich auch das Schütteln mit konz. Schwefelsäure zur Beurteilung der Anwesenheit von Paraffinen und terpenartigen Stoffen. Man darf sich aber nicht verhehlen, dafs die Kenntnis der Natur aller der hier in Frage kommenden Stoffe noch recht lückenhaft und keinesfalls

so allgemein ist, als dafs man es denjenigen Fachgenossen, die auf diesem Gebiete einen kleinen Vorsprung zu haben glauben, verdenken könnte, wenn sie mit ihrem Wissen noch zurückhalten, weil sie sich geschäftliche Vorteile davon versprechen.

Alles dies trifft natürlich bei der hier gestellten so eng umschriebenen Aufgabe nicht zu, und so wird die glückliche Lösung derselben gewifs jedem Praktiker willkommen sein.

Es soll nicht verschwiegen werden, dafs sich für die reinen Kohlenwasserstoffe schon mancherlei dafür brauchbare Angaben in der Litteratur vorfinden, die gerade in den letzten Jahren nicht wenig erweitert und vervollständigt worden sind. Einen recht guten Anhaltepunkt bietet in dieser Beziehung die letzte Publikation von J. M. Crafts (*Berichte.* **20.** 709), in welcher schon Zahlen enthalten sind, die ohne weiteres für den vorliegenden Zweck brauchbar sein würden. Nichtsdestoweniger bleibt aber eine Arbeit wünschenswert, die sich eng an die Bedürfnisse der Praxis anlehnt, wie sie in vorstehendem des Näheren erläutert sind. (*Chem. Industr.* 1887. 124.)

Naturforscher-Versammlung in Wiesbaden vom 18. bis 24. September 1887. Die Sektion für Hygieine ladet durch ein Zirkular zu zahlreichem Besuch ein. Anmeldungen von Vorträgen oder Demonstrationen sind an den Einführenden Herrn Dr. med. Aug. Pfeiffer, Adolfstrafse 5, oder an den Schriftführer Herrn Dr. B. Röse, Schwalbacherstr. 30, zu richten und ist es erwünscht, dafs diese Anmeldungen möglichst frühzeitig erfolgen, um dieselben bereits in den „allgemeinen Einladungen“, welche Mitte Juli versandt werden, berücksichtigen zu können.

Kleine Mitteilungen.

Chardonnets Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide. Den natürlichen Vorgang bei der Erzeugung der Seide sucht H. de Chardonnet in Besançon, Frankreich, künstlich nachzuahmen, indem er aus besonders zusammengesetzten Flüssigkeisen zähe, biegsame und glänzende Fäden ziehen will. Die benutzte Flüssigkeit ist eine Art Kollodium, welches durch Auflösen von Pyroxylin, eines reduzierenden Metallchlorürs und einer kleinen Menge einer oxydierbaren, organischen Base in einer Mischung von Äther und Alkohol erhalten wird; das Pyroxylin ist dabei auf bekannte Weise durch Nitrierung gereinigter Cellulose von Holz, Stroh, Baumwolle u. s. w. gewonnen worden. Eine Lösung, welcher man noch je nach der gewünschten Färbung der daraus hergestellten Seide einen Farbstoff zusetzt, erhält man, wenn in dem gröfseren Teile eines Gemisches von 2—5 l aus 40prozentigem Äther mit 60prozentigem Alkohol in der Wärme etwa 100 g Pyroxylin, in dem kleineren Teile der Mischung 10—20 g Eisen-, Chrom-, Mangan- oder Zinnchlorür mit 0,2 g Chinin, Anilin, Rosanilin o. dgl. und dem Farbstoffe gelöst und beide Mischungen dann vereinigt werden.

Wenn man eine solche heifse Flüssigkeit durch ein enges Mundstück austreten läfst und den austretenden Strahl durch Wasser o. dgl. sofort kühlt, so erstarrt der Strahl und bildet einen Faden. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **264.** 172.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig). — Druck von J. F. Richter in Hamburg

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 23. VII. Jahrgang. 11. Juni 1887.

Original-Abhandlungen.

Kleinere Mitteilungen aus dem alten Ziurekschen Laboratorium.

IV. Blooker Kakao?

Auf der Berliner Hygieine-Ausstellung bot die Firma Blooker in einem kleinen Pavillon ihre Fabrikate zum Kauf an und liefs durch eine Holländerin in reichem Schmuck gekochten Kakao unentgeltlich zum Kosten verabfolgen. Die saubere Holländerin und ihr eigenartiger Schmuck übten grofse Anziehungskraft aus, so dafs der kleine Pavillon viel umlagert war. Ein neidischer Konkurrent glaubte, der zum Kosten verabfolgte Trank sei aus von ihm hergestellten Kakao bereitet, nicht aus Blookerschem. Wir erhielten deshalb den Auftrag, den gekochten Kakao zu untersuchen. Dafs der Inhalt zweier Tassen, welcher eines Tages für eine durch Krankheit am Besuch der Ausstellung verhinderte Dame erbeten, und in eine mitgebrachte Flasche gefüllt wurde, dazu dienen sollte, die Firma gegebenenfalls des Betruges zu überführen, dachte die Holländerin jedenfalls nicht, als sie verwundert die Bitte erfüllte. Da beide Tassen nur 8,138 g Trockenrückstand ergaben, mufsten zunächst die beiden fraglichen Fabrikate untersucht werden, um festzustellen, in welchen Bestandteilen beide am meisten abweichen. Der Vermutung entsprechend zeigten nur die mineralischen Bestandteile wesentliche Abweichungen, und zwar sowohl der Gesamtgehalt, als auch die vorhandenen Mengen Kali, Natron, Magnesia, Eisenoxyd und Phosphorsäure. Es enthielt nämlich

	der Blookersche Kakao:		der andre:
Asche	6,48 p. z.	der Trockensubstanz	8,16 p. z.
K_2O	48,07 p. z.	der Asche	52,01 p. z.
Na_2O	2,18 p. z.	der Asche	3,57 p. z.
Mg_2O	13,83 p. z.	der Asche	11,83 p. z.
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	1,77 p. z.	der Asche	0,87 p. z.
P_2O_5	27,51 p. z.	der Asche	23,95 p. z.

Die Untersuchung von 5 g des aus den beiden Tassen erhaltenen Trockenrückstandes ergab folgende Resultate:

Asche	6,45 p. z.
K_2O	47,63 p. z.
Na_2O	1,86 p. z.
MgO	13,23 p. z.
$Fe_2O_3+Al_2O_3$	1,56 p. z.
P_2O_5	27,23 p. z.

Die Bestimmungen waren nach der SONNENSCHEINschen Molybdänmethode ausgeführt, mit der Abänderung, daſs die Hauptmenge der überschüssig zugesetzten Molybdänsäure durch Eindampfen mit Salpetersäure entfernt und nur der Rest mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde.

Den Resultaten entsprechend wurde dem Vertreter der neidischen Firma mitgetheilt, daſs von der Firma BLOOKER entschieden selbst hergestellter Kakao gekocht und zum Proben verabfolgt würde.

V. Vergiftung von Kühen durch Glasurabfälle.

Die Kühe eines in der Nähe einer Glasurfabrik wohnenden Landmanns erkrankten in so eigentümlicher Weise, daſs der behandelnde Tierarzt Vergiftung vermuten muſste. Da die Tiere gern an den umherliegenden Abfällen jener Fabrik knobberten, so vermutete der Tierarzt sofort, die Abfälle seien die schuldige Ursache. Die Untersuchung einer übersandten Probe ergab, daſs dieselben in der That groſse Mengen Blei enthielten. Um behufs Schadenersatzklage den Zusammenhang zwischen Abfällen und Erkrankung festzustellen, wurde eine Probe frischer Mist von einer erkrankten Kuh übersandt. In 250,0 g feuchter Substanz wurden 0,0024 metallisches Blei nachgewiesen.

VI. Ammenmilch.

Die Milch kam zur Untersuchung, weil das Kind, welches von der betreffenden Amme genährt war, einige Tage zuvor, wahrscheinlich infolge ungenügender Ernährung gestorben war und es der Amme schwer wurde, eine neue Stellung in gleicher Eigenschaft zu finden. Die Milch besaſs das spez. Gew. 1,0278 bei + 15° C. und enthielt 7,59 p. z. Milchzucker, 6,14 p. z. Fett, 0,93 p. z. Kaseïn und 0,16 p. z. Salze. Der sehr geringe Gehalt an Kaseïn machte die Milch zur guten Ernährung eines Kindes allerdings untauglich.

VII. Vogeldünger.

Ein aus Ungarn stammender Vogeldünger, der, nach den vorhandenen Federresten zu urteilen, zumeist von Hühnern herrührte, enthielt: 15,54 p. z. Sand, 3,02 p. z. P_2O_5, 2,66 p. z. K_2O und 5,18 p. z. N.

Ein auf einem gröfseren Gute in der Nähe Berlins gesammelter Taubendünger enthielt: 34,09 p. z. Wasser, 35,43 p. z. Sand, 1,24 p. z. P_2O_5 und 3,02 p. z. N.

VIII. Panello.

Einer Wollwarenfabrik war von einem italienischen Hause zum Einfetten als Ersatz des Baumöls unter dem Namen „Panello" ein Fett angeboten, welches aus den Rückständen der Baumölgewinnung erhalten sein sollte. Die zur Begutachtung eingesandte Probe stellte eine halbflüssige Masse von schmutzig grüner Farbe und unangenehmem Geruch dar. Sie war fast vollständig löslich in Alkohol; in Äther waren nur 0,44 p. z. unlöslich, davon 0,12 p. z. unverbrennlich. Beim direkten Veraschen blieben 0,56 p. z. unverbrennlich zurück, und zwar bestand dieser Rückstand zumeist aus Kalk. Da der gröfste Teil desselben in Äther gelöst worden war, so mufste derselbe in Form einer Kalkseife vorhanden gewesen sein. Die Probe enthielt 65,74 p. z. freie Fettsäuren, als Ölsäure berechnet. Das spez. Gew. betrug bei 15° C. 0,9344. Zum Einfetten der Wolle glaubte Herr Dr. Ziurek dasselbe nicht empfehlen zu können.

IX. Weinsäure in Weinstein.

Im Jahrgang V dieser Zeitschrift hat Herr Dr. Ziurek über Verfälschung von Weinstein mit Alaun berichtet. Anfangs vorigen Jahres kam ein mit Weinsäure versetzter Weinstein zur Untersuchung. Die betreffende Probe sollte 90prozentiger Weinstein sein; nach titrimetrischer Bestimmung enthielt dieselbe aber im Mittel von 3 Bestimmungen 96,18 p. z. Bitartarat. Wurde jedoch die Probe mit Kalihydrat neutralisiert, die Lösung mit Essigsäure angesäuert, das entstandene Kaliumbitartarat abfiltriert, ausgewaschen und titriert, so wurden nur 87,49 p. z. erhalten. Alaun und Bisulfat waren nicht vorhanden; dagegen löste Ätheralkohol nicht unerhebliche Mengen einer organischen Säure. Als 5,0 g mit Ätheralkohol erschöpft wurden, löste derselbe in einem Falle 9,13 p. z., im andren 9,79 p. z. Das Ungelöste entsprach im ersten Falle einem Weinstein mit 85,73 p. z. Bitartarat, im letztern einem solchen mit 84,62 p. z., oder auf die ursprüngliche Substanz berechnet 77,35 p. z. Bitartarat, bezw. 76,89 p. z.; das Gelöste dagegen 19,09 p. z. und 19,28 p. z.

Zur nähern Prüfung wurde sodann eine etwas gröfsere Menge der Probe mit Ätheralkohol erschöpft, das Lösungsmittel verdunstet und der kristallinische Rückstand untersucht. Er zeigte die Reaktionen der Weinsäure. Der Rest desselben wurde dann zu 100 ccm in Wasser gelöst; hiervon wurden 50 ccm direkt titriert, 50 ccm mit Kalihydrat, Essigsäure und Alkohol behandelt und das entstandene Bitartrat titriert. Das letztere bedurfte genau halbsoviel ccm Normallauge als die ursprüngliche Lösung. Die Probe bestand somit annähernd aus 90 Teilen eines 85prozentigen Weinsteins und 10 Teilen Weinsäure.

X. Macispulver.

Im Sommer 1881 lag in Berlin ein ähnlicher Streitfall bezüglich Macispulver vor, wie kürzlich in Braunschweig. Ein Chemiker hatte das von einer Leipziger Firma gelieferte garantiert reine Macispulver als mit Stärke und Curcuma versetzt beanstandet, worauf die Firma das Pulver im ZIUREKschen Laboratorium untersuchen liefs. Hier konnte weder Curcuma, noch Getreide- oder Kartoffelstärke nachgewiesen werden, wohl aber wurde erkannt, dafs nicht reines Pulver des Samenmantels von Myristica fragrans Houttn. vorlag. Die anfänglich gehegte Vermutung, es seien alte verlegene Muskatnüsse mit vermahlen, erwies sich durch die mikrospische Untersuchung für falsch. In welcher Weise Herr Dr. ZIUREK damals sein Gutachten abgefafst hat, weifs ich nicht. Nach einiger Zeit kam der Vertreter der Firma wieder und teilte mit, dafs einige Herren in Leipzig ganz ähnlich geurteilt hätten; gleichzeitig sei er beauftragt, uns die Zusatzware, sogenannte Bombay-Macis, vorzulegen. Spätere, im eignen Interesse angestellte Prüfungen liefsen dann unzweifelhaft diesen Zusatz erkennen.

Die damals ausgeführten Analysen hatten folgende Resultate ergeben:

	Garantiert reine Macis.		Beste Macis (selbst gestofsen)	Muskatnufs (selbst gestofsen)
Asche	8,91 p. z.	(dav. Sand 4,56 p. z.)	1,49 p. z.	2,31 p. z.
Fett und Harz	42,32 p. z.		33,95 p. z.	47,00 p. z
Davon in Alkohol lösl.	6,43 p. z.		4,81 p. z.	4,83 p. z
Kohlehydrate	5,42 p. z.		2,56 p. z.	4,83 p. z

H. FOCKE.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Verbesserte Methode zur Bestimmung und zum Nachweis organischer Körper durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, von JOHN HENRY SMITH. Direkte Titrationen organischer Körper in genau neutraler oder in alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ sind mit wenigen Ausnahmen nicht durchführbar, teils weil lösliche mangansaure Salze entstehen, teils weil vor Beendigung der Oxydation (z. B. bei Tannin, wenn dieselbe ca. 66 p. z., bei Weinsäure und Zitronensäure, wenn sie 69, resp. 73 p. z. erreicht hat) braune manganhaltige Niederschläge entstehen, und zwar auch dann, wenn man Mangansulfat, welches, wie die meisten Mangansalze, die Oxydation beschleunigt, von vornherein zusetzt. Diese Niederschläge scheinen, je nach den Umständen, unter denen sie entstanden sind, eine wechselnde Zusammensetzung zu haben, und keiner der bisher vorgeschlagenen Formeln regelmäfsig zu entsprechen, sicher ist jedoch, dafs sie das Mangan stets

als MnO_2 enthalten, und zwar auch, wenn man in saurer Lösung, mit einem großen Überschusse von $KMnO_4$ arbeitet. Der von früheren Forschern bereits beobachtete, oft erhebliche Sauerstoffverlust beim Arbeiten mit $KMnO_4$ scheint durch gleichzeitige Anwesenheit von $KMnO_4$ und MnO_2 bedingt zu sein; bei Abwesenheit von Eisensalz nimmt er mit der Menge des MnO_2 zu, bei Zusatz von Eisensalz wächst er jedoch mit der Menge des $KMnO_4$ und nimmt mit der des MnO_2 ab. Vermutlich wirkt das Eisensalz stets beschleunigend, neutralisiert aber die Wirkung des MnO_2, sobald ein gewisser Überschufs vorhanden ist. (Magnesium- und Zinksalze wirken gar nicht, Chrom-, Nickel- und Kobaltsalze schwächer als Eisensalze.) Das Eisen wird zugleich mit dem MnO_2 gefällt, und zwar scheint eine Verbindung $3Fe_2O_3 . 8MnO_2$, oder ein Hydrat derselben zu entstehen; in der Schwerlöslichkeit desselben dürfte die Ursache des Vorteils liegen, den der Zusatz von Eisensalzen überhaupt gewährt, und es lag daher nahe, diesen noch dadurch zu steigern, dafs gleich von vornherein ein sehr schwerlösliches, und daher zugleich mit dem gebildeten MnO_2 ausfallendes Eisensalz gewählt würde. Als solches bot sich das phosphorsaure Eisen ($Fe_2 . 3SO_4$ und Na_2HPO_4), mit Hilfe dessen durchwegs vorzügliche und in jeder Beziehung befriedigende, mannigfachste Verwendung in Aussicht stellende Resultate erhalten wurden; über Einzelheiten und den systematischen Ausbau des Verfahrens wird noch weiteres berichtet werden. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **6.** 98—111. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 466.)

Über oxydierte Öle, von Rudolf Benedict und Ferdinand Ulzer. Nach dem Patente von Thomas Henry Gray in London werden Öle zum Zwecke der Lack- und Firnisbereitung in der Weise behandelt, dafs man in mehrere mit Leinöl oder anderen trocknenden Ölen gefüllte Behälter Luft einleitet, welche, von einer Druckpumpe kommend, in einem Schlangenrohr erhitzt worden ist. Das Öl wird zunächst einige Stunden lang auf 120° erhitzt, dann einige Stunden auf 205°. Wenn die scharfen Dämpfe vollständig abgetrieben sind, so verdickt sich das Öl plötzlich und bildet eine helle, gelatinöse Masse. Ähnliche Verfahren haben in England Anwendung zur Fabrikation dickflüssiger Schmieröle aus Kottonöl, Rüböl u. dgl. gefunden, welche als „oxydierte Öle“, „blown oils“[1] „auflösbares Rizinusöl“ in den Handel kommen und die sich von dem ebenso dickflüssigen Rizinusöl durch ihre Mischbarkeit mit Mineralölen unterscheiden.

Benedict hat vor kurzem die Vermutung ausgesprochen, dafs ein unter dem Namen „Soluble castor oil“ in den Handel kommendes Schmieröl von Johnson Bros in Hull oxydiertes Kottonöl sei. Verf. haben nun einige Versuche angestellt, welche zur Bestätigung dieser Auffassung dienen und zugleich einiges Licht auf den bei der Oxydation stattfindenden chemischen Prozefs werfen sollen.

---

[1] s. Fock und Baynes, *Rep.* 1887. 283.

100—200 ccm des zu oxydierenden Öles wurden in eine nicht tubulierte Retorte von mehr als dem doppelten Fassungsraum eingefüllt, in deren Hals eine kugelförmige Erweiterung angeblasen war. Sie wurde sodann umgekehrt und mit nahezu aufrechtstehendem Hals in ein Bad von geschmolzenem Ceresin eingesenkt, dann wurde das Bad auf die Versuchstemperatur gebracht und durch ein so weit als möglich eingeführtes Glasrohr mittels eines Wasserstrahlgebläses ein starker Luftstrom eingeblasen.

Bei den Versuchen mit Kottonöl wurde die Temperatur des Bades auf 100, 150 oder 200° erhalten. Weder bei 100 noch bei 150° fand eine merkliche Veränderung des Öles statt. Nach sechsstündiger Behandlung bei 150° war dasselbe nur wenig dickflüssiger als beim Beginn des Versuches. Dagegen ist die Einwirkung des Luftsauerstoffs bei 200° eine sehr energische, und es hängt dann nur von der Dauer des Durchblasens ab, ob man mehr oder weniger dickflüssige Öle oder endlich eine gelatinöse, firnisartige Masse erhält.

Das „oxydierte Kottonöl“, auf welches sich die folgenden Angaben beziehen, erhielten Verf. durch einstündige Behandlung von Kottonöl bei 200°, sodann wurde die Flamme abgelöscht, die Retorte im Bade belassen und das Durchleiten von Luft bis zum beginnenden Erstarren des Ceresins fortgesetzt.

Wie die Ermittelung der Säurezahl lehrte, blieb das Öl bei dieser Behandlung neutral, die Einwirkung des Sauerstoffs erstreckte sich, wie aus den untenstehenden Angaben folgt, nicht auf das Glycerin, sondern die im Kottonöl enthaltenen Glyceride flüssiger Fettsäuren wurden als solche oxydiert und, wie aus der erhöhten Acetylzahl hervorgeht, zum Teil in Glyceride von Oxyfettsäuren übergeführt. Die erniedrigte Jodzahl spricht dafür, daſs nebenher noch andre Prozesse verlaufen, die sich aber gleichfalls nur auf die Fettsäurereste beziehen und deren Bindung an das Glycerin nicht lockern.

Wie die folgende Übersicht zeigt, hält das von den Verf. bereitete „oxydierte Kottonöl“ in seiner Zusammensetzung die Mitte zwischen unverändertem Kottonöl und dem „auflösbaren Rizinusöl“ des Handels.

	Säurezahl	Verseifungszahl	Acetylzahl	Jodzahl
	der acetylierten Fettsäuren.			
Kottonöl	195,7	212,3	16,6	108
Oxydiertes Kottonöl	191,6	237,7	46,1	78,1
Auflösbares Rizinusöl	184,5	246,7	62,2	72,2

Den Glyceriden der Oxyfettsäuren kommt, wenn man aus dem Verhalten des Rizinusöls schlieſsen darf, eine weit gröſsere Löslichkeit in Alkohol zu, als den Glyceriden der andern flüssigen Fettsäuren. Dies wird durch die Löslichkeitsverhältnisse der oxydierten Öle bestätigt.

Es löste sich nämlich in absolutem Alkohol bei 18°:

Gew. T.	Vol. T.
1 Kottonöl in	35,7
1 oxyd. Kottonöl in	22,9
1 auflösl. Rizinusöl in	14,9

Setzt man das Durchblasen von Luft durch das auf 200° erhitzte Kottonöl längere Zeit fort, so verdickt sich die Masse immer mehr. Nach einigen Stunden unterbricht sich der Prozefs selbstthätig, indem der Retorteninhalt in eine gelatinöse, sehr zähe Masse übergeht, welche der Luft den Durchgang nicht gestattet. Sie quillt mit Äther auf und löst sich endlich teilweise darin, in Alkohol ist sie schwer löslich, in warmem Chloroform löslich. Die Jodzahl des Produktes wurde zu 50,2 gefunden. Übergiefst man die Masse mit Äther und Alkohol und fügt sodann wässerige 1/2-Normalkalilauge hinzu, so geht sie nach einigen Stunden schon in der Kälte vollständig in Lösung. Eine nach Benedict und Zsigmondy ausgeführte Glycerinbestimmung ergab 11,26 p. z. Glycerin.

Über die Natur der im Kottonöl enthaltenen flüssigen Fettsäuren ist bisher wenig bekannt. Seine durch den oben beschriebenen Versuch dargethane leichte Umwandlungsfähigkeit in eine firnisartige Masse macht es wahrscheinlich, dafs dieselben ausschliefslich oder doch zum gröfsten Teil der Leinölsäurereihe angehören. Berücksichtigt man, dafs das Kottonöl einen sehr grofsen Gehalt an festen Fettsäuren besitzt — die Fettsäuren des Kottonöls schmelzen erst bei 35° — so spricht auch die verhältnismäfsig sehr hohe Jodzahl für diese Annahme. Die flüssigen Fettsäuren des Kottonöls werden gegenwärtig im Laboratorium der k. k. technischen Hochschule zu Wien dargestellt, um dann näher untersucht zu werden.

Wird Destillat-Oleïn (käufliche Ölsäure) bei 200° dem geschildertem Oxydationsprozesse unterworfen, so macht es insofern eine ähnliche Umwandlung durch wie das Kottonöl, als es je nach der Dauer der Behandlung in geringerem oder stärkerem Grade dickflüssig wird, doch ist es nicht gelungen, ein firnisähnliches Produkt zu erha ten. Die Jodzahl nimmt verhältnismäfsig wenig ab, dagegen wächst die Acetylzahl in sehr raschem Verhältnisse, wie aus der folgenden Übersicht hervorgeht:

Destillat-Oleïn.	Säurezahl der acetylierten Säure.	Verseifungszahl der acetylierten Säure.	Acetylzahl.
Nicht oxyd.	199,0	199,4	0,4
1 St. „	171,6	223,8	52,2
6 „ „	157,7	337,9	180,2
Reine Oxyölsäure	165,0	330,0	165,0
„ Dioxyölsäure	146,9	440,6	293,7

Sonach dürfte das Oxydationsprodukt grofse Mengen von Oxyölsäure, vielleicht neben Dioxölsäure enthalten. (*Zeitschr. f. d. Chem. Ind.* 1887. 244.)

Chemische Analyse des Rheinwassers und der in demselben suspendierten Stoffe. Ausgeführt mit dem in der Zeit von Januar bis Juli 1886 gesammelten Materiale, von E. Egger. Der Gehalt an suspendierten Stoffen betrug im Mittel von 6 Entnahmen 0,533 g pro 10 l Wasser, der Inhalt der gelösten Stoffe im filtrierten Wasser

2,18 g. Die in 10 l Rheinwasser enthaltenen 0,533 g Schlamm hatten folgende Zusammensetzung:

	Organische Stoffe und chem. geb. Wasser	Durch Salzsäure zersetzbar	Durch Salzsäure zersetzbar, mit Soda aufgeschlossen
	0,1017 g	0,1832 g	0,2481 g
Kieselsäure	—	0,0546 g	0,1818 g
Kalk	—	0,0390 g	0,0018 g
Magnesia	—	0,0037 g	0,0035 g
Eisenoxyd	—	0,0192 g	0,0050 g
Thonerde	—	0,0264 g	0,0402 g
Phosphorsäure (P_2O_5)	—	0,0019 g	0,0033 g
Schwefelsäure (SO_3)	—	0,0015 g	
Kali	—	0,0135 g	0,0075 g
Natron	—	0,0003 g	0,0050 g
Kohlensäure	—	0,0231 g	

10 l filtriertes Rheinwasser enthielten 2,05 g Rückstand (bei 100° getrocknet); darin fanden sich vor: Organische Substanzen 0,168 g, Kalk 0,7112 g, Magnesia 0,1472 g, Eisenoxydul 0,0016 g, Thonerde 0,0156 g, Kali 0,0424 g, Natron 0,0672 g, Chlor 0,0730 g, Phosphorsäure (P_2O_5) 0,0108 g, Schwefelsäure (SO_3) 0,2435 g, Salpetersäure (N_2O_5) 0,0616 g, Kohlensäure 0,4960 g, Kieselsäure 0,0450 g. Die Härte berechnet sich auf 9,1 deutsche Grade. (*Chem. Centr.-Bl.* 1887. 525.)

Analyse des Mainwassers und der darin suspendierten Stoffe, von E. Egger. Die suspendierten Stoffe (in 40 l Wasser 0,536 g) bestanden aus:

	Organische Stoffe und chem. geb. Wasser	Durch Salzsäure zersetzbar	Mit Salzsäure zersetzbar, mit Natriumkarbonat aufgeschlossen
	0,079 g	0,276 g	6,1630 g
Kieselsäure (SiO_2)	—	0,07313 g	0,1246 g
Kalk (CaO)	—	0,07409 g	0,0024 g
Magnesia (MgO)	—	0,00502 g	0,0023 g
Eisenoxyd (Fe_2O_3)	—	0,02060 g	0,0056 g
Thonerde (Al_2O_3)	—	0,02432 g	0,0090 g
Phosphorsäure (P_2O_5)	—	0,00639 g	0,0084 g
Schwefelsäure (SO_3)	—	Spuren	Spuren
Kaliumoxyd (K_2O)	—	} 0,01390 g	0,01068 g
Natriumoxyd (Na_2O)	—		
Kohlensäure	—	0,05836 g	

Organische Substanzen (Glühverlust) 0,210 g, Kalk 0,800 g, Magnesia 0,281 g (11,9° Härte), Eisenoxydul 0,027 g, Thonerde 0,029 g, Phosphorsäure (P_2O_5) 0,029 g, Kali 0,0512, Natron 0,2615 g, Chlor 0,245 g, Schwefelsäure 0,5428 g, Salpetersäure 0,0287 g, Kohlensäure 0,6300 g, Kieselsäure 0,1205 g. (*Chem. Centr.-Bl.* 1887. 525.)

Über das Verhalten der Ptomaïne bei forensisch-chemischen Arbeiten, von K. Tamba. Verf. ist durch eine Reihe von Versuchen, teils Beiträge zur Charakteristik der Ptomaïne zu liefern, teils Methoden und Thatsachen zu finden, bestrebt gewesen, welche gestatten, die Ptomaïne bei forensisch-chemischen Arbeiten von ebenfalls vorhandenen Pflanzenalkaloïden zu trennen. Bezüglich des erstgenannten Zweckes kommt er zu dem Schlufs, dafs die bei verschiedenen Stadien der freiwilligen Zersetzung beobachteten Thatsachen zeigen, dafs die Zahl der verschiedenen charakterisierten basischen Körper, der sogen. Fäulnisalkaloïde, eine sehr grofse ist und dafs diese Körper wenig Charakteristisches zur Erkennung und Nachweisung bieten, dafs ferner die Herstellung reiner, von jeder fremden Beimengung freier Körper, ebenso wie die der Salze, mit grofsen Schwierigkeiten verbunden, wenn nicht unmöglich sei. Auf die weitere Frage, welchen Einflufs üben die Ptomaïne bei dem Nachweise der Pflanzenalkaloïde und narkotischen Bitterstoffe, und auf welche Weise können die Ptomaïne bei forensischen Arbeiten beseitigt werden? — geben seine, mit den aus faulen Würsten hergestellten Ptomaïnen, welche er in essigsaure Salze verwandelt und ihren Lösungen geringe Mengen verschiedener Alkaloïde (durchschnittlich die Hälfte der Ptomaïne) zugesetzt hatte, — befriedigende Antworten.

Morphin: Ptomaïne werden durch Salpetersäure sofort gelb, durch konz. Schwefelsäure rotgelb, mit Fröhdes Reagens blau, violett, dann grün, mit konz. Schwefelsäure verdampft, dann mit Salzsäure vermischt und mit wenig doppeltkohlensaurem Natron versetzt, gelb. Die Ptomaïne reduzieren Jodsäure nicht, dagegen Eisenchlorid; mit Zucker und konz. Schwefelsäure geben dieselben gelbe Färbung.

Die Mischungen von Ptomaïnen und Morphin geben nur absolut zuverlässige Reaktionen für Morphin mit Zucker für Schwefelsäure, wobei die violette Färbung scharf auftritt, ferner mit konz. Schwefelsäure beim Verdampfen im Wasserbade, späterem Zusatze von Salzsäure etc., wobei die violette Farbe auftritt. Jodsäure wird von Morphin bei Gegenwart von Ptomaïnen nur dann reduziert, wenn Ptomaïne in Spuren vorhanden sind, sonst nicht.

Die übrigen Reaktionen auf Morphin sind bei Gegenwart von Ptomaïnen unbrauchbar.

Strychnin: Die charakteristische blauviolette Färbung, welche durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei Gegenwart von Strychnin auftritt, wird durch Ptomaïne in keiner Weise beeinflufst.

Brucin: Die Salpetersäurereaktion zum Nachweise von Brucin wird durch Ptomaïne nicht beeinflufst, dagegen wohl die Einwirkung von Schwefelsäure mit späterem Zusatz von Salpetersäure, wobei die für Brucin so charakteristische Rotfärbung kaum sichtbar wird. Die

Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxydul beim Erhitzen auf Brucin, wobei eine violette Färbung entsteht, wird durch Gegenwart von Ptomaïnen nicht gestört.

Veratrin: Die charakteristische Färbung des Veratrins durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure wird durch Ptomaïne nicht beeinflufst, eben so wenig die durch konzentrierte Salzsäure entstehende kirschrote Färbung, dagegen ist die Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure bei Gegenwart von Ptomaïnen und Veratrin ohne Erfolg.

Atropin: Atropin wird bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure, späterer Konzentration dieser Lösung und nachherigem Zusatze von alkoholischer Kalilauge tiefviolett gefärbt, welche Reaktion von Ptomaïnen keineswegs verändert wird.

Der charakteristische Geruch dagegen, welcher bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Atropin nach dem Erhitzen auftritt, wird bei Gegenwart von Ptomaïnen kaum zu erkennen sein.

Narceïn: Die blutrote Färbung des Narceïns, durch konz. Schwefelsäure veranlafst, tritt nicht auf, wenn Ptomaïne zugegen sind.

Colchicin: Rauchende Salpetersäure färbt die Ptomaïne rotgelb, wodurch die charakteristische violette Färbung des Colchicins durch Salpetersäure scharf auch bei Gegenwart von Ptomaïnen zum Vorschein kommt. Die übrigen auf Colchicin vorgeschlagenen Reaktionen, deren Zuverlässigkeit überhaupt sehr im Zweifel steht, können bei Gegenwart von Ptomaïnen keine Anwendung finden.

Kodeïn: Die blaue Färbung des Kodeïns durch konz. Schwefelsäure bleibt auch bei Gegenwart von Ptomaïnen unverändert, ebenso wird die Einwirkung der Schwefelsäure in der Wärme und bei späterem Zusatz von Salpetersäure durch Ptomaïne nicht alteriert. Das Fröhdesche Reagens bleibt bei Kodeïn, gemengt mit Ptomaïnen, unzuverlässig, indem die bläuliche Färbung sehr rasch in braun übergeht.

Akonitin: Phosphorsäure und konz. Schwefelsäure sind bei Gegenwart von Ptomaïnen als Reagenzien auf Akonitin wirkungslos und vollkommen unbrauchbar.

Digitalin: Die charakteristische Nachweisungsmethode des Digitalins mittels Schwefelsäure und Ammoniumbromid, in dem Auftreten der charakteristisch rotvioletten Färbung bestehend, wird bei Gegenwart von Ptomaïnen resultatlos.

Pikrotoxin: Die reduzierenden Wirkungen des Pikrotoxins gegenüber alkalischer Kupfersulfatlösnng werden durch die Gegenwart von Ptomaïnen in hohem Grade beeinträchtigt, ebenso die andern vorhandenen Reaktionen.

Delphinin: Das Verhalten des Delphinins gegen Schwefelsäure und Bromwasser, sowie das Fröhdesche Reagens wurden durch Ptomaïne in hohem Grade beeinflufst, so dafs Delphinin durchaus nicht nachweisbar bleibt.

Die Thatsache, dafs die Scheidung von Ptomaïnen, von Alkaloïden und narkotischen Bitterstoffen kaum durch eine zuverlässige Arbeit bis jetzt zu erreichen ist, gab dem Verf. Veranlassung zu einer neuen Versuchsreihe, welche ausschliefslich den Zweck hatte, Methoden auf-

zufinden, um die Ptomaïne von den Alkaloïden zu trennen. Er gelangt schliefslich in dieser Beziehung zur Aufstellung folgender Sätze:

1. Die STAS-OTTOsche Extraktionsmethode wird stets die erste Arbeit bleiben.

2. Empfehlenswert bleibt das Erhitzen, beziehungsweise Destillation, der sauren Auszüge nach Beseitigung des Alkohols mit Magnesiumoxyd oder Calciumhydroxyd zur Beseitigung von Aminen und flüchtigen Ptomaïnen.

3. Basisches Bleiacetat, sowie frischgefälltes Bleihydroxyd eignen sich zur Beiseitigung von Farbstoffen, sowie sonstigen Verunreinigungen aus Flüssigkeiten, die bei forensischen Arbeiten in Betracht kommen, sehr gut, indem dieselben keine Alkaloïde zurückhalten.

4. Die Anwendung von Gipspulver beim Eintrocknen von Lösungen zum Zwecke der Extraktion mit Chloroform, Äther etc. bewährt sich in hervorragender Weise, ebenso die Anwendung dieser allgemeinen Lösungsmittel innerhalb 12—24 Stunden, und zwar in der Siedehitze.

5. Aus schwach angesäuerten Massen lassen sich die bei der Fäulnis von Leber, Fleischmasse bildenden Ptomaïne nach längerer Extraktion mit siedendem Äther von den Alkaloïden fast vollständig trennen, indem die Ptomaïne in Lösung gehen.

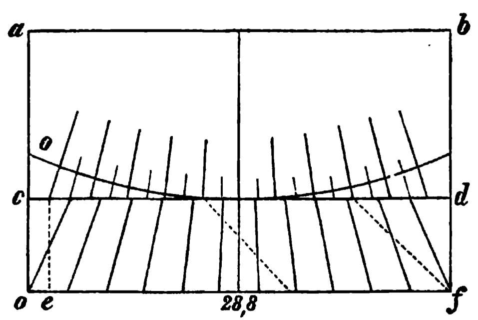
6. Die Gegenwart von Ptomaïnen beeinträchtigt den Nachweis verschiedener Alkaloïde in hohem Grade.

7. Weitere Versuche über die Beseitigung der Ptomaïne beim Nachweise der Alkaloïde führten zu einer Beobachtung, welche dahin geht, dafs ätherische Lösungen von Alkaloïden mit Ptomaïnen nach Zusatz von entsprechenden Mengen gesättigter ätherischer Oxalsäurelösung nach längerem Stehen das Alkaloïd in Form eines sich kristallinisch ausscheidenden Oxalates vollkommen verlieren, während die Oxalate der Ptomaïne in Lösung bleiben. (Inaugural-Dissertation. *Arch. der Pharm.* 1887. 408.)

9. Physikalisches.

Zur Demonstration der Avogadroschen Hypothese, von C. SCHALL. Verf. hat vor einiger Zeit eine Wage so einzurichten versucht, dafs man aus dem Ausschlag, welchen ein mit einem Gas gefüllter Ballon gibt, das Verhältnis der Dichte dieses Gases, bezogen auf das gleiche Volumen Wasserstoff in gleichem Zustande, mithin das Molekulargewicht direkt ablesen könnte (d. h. sobald die Dichte normal ist und die kleinen Abweichungen von der Theorie unberücksichtigt gelassen werden). Zwei Gefäfse, A und B, wurden an Inhalt möglichst gleich gemacht und die Differenz ihrer Gewichte auf einer Wage durch Beschweren mit Neusilberdraht und Reiterverschiebung abgeglichen. Die Wage trug eine kombinierte Skala, welche in der beistehenden Figur schematisch gezeichnet ist. Es ist a, b, c, d eine nach der Tangente des Ausschlagwinkels ausgeführte ganz beliebige Teilung. Direkt hinter derselben, vertikal nach oben und unten verschiebbar, befindet sich eine andre, c, d, e, f. Dieselbe wird folgendermafsen erhalten. Das im Gleichgewicht mit B befindliche, ebenso wie

dieses mit trockener Luft gefüllte Gefäſs A wird evakuiert, oder man berechnet das Gewicht der Luft in demselben unter augenblicklichem Druck und Barometerstand und legt nach sofortigem Verschluſs von A und B dasselbe in Form von Gewichtstücken zu P und rechnet den Ausschlag entgegengesetzt. Ist v der Balloninhalt, g die Schwere eines ccm Luft bei 0^0 und 750 m, B und t Barometerstand und Zimmertemperatur, so ist offenbar bei evakuiertem A der Ausschlag $\gamma = \frac{\text{v. g. B.}}{760\ (1 + \text{at})}.$ Füllt man A statt mit Luft mit einem Gas, so wird die Differenz der Inhaltsgewichte von A und B den Ausschlag (vom Neutralitätspunkt ab) bestimmen, nämlich $\gamma' = \frac{\text{v. g. B.}}{760\ (1 + \text{at})}$ [g′—g], wobei der Ausschlag nach A negativ zu zählen ist. Rechnet man von der Einstellung bei evakuiertem A, addiert man also γ, so ist die Tangente der Ausschlagssumme $\gamma + \gamma'$ dem Gewicht des Gases unter augenblicklichem Druck und Barometerstand proportional, welches



die Füllung von A darstellt. Man hat also nur die Tangente der Ausschlagsweite $\gamma + \gamma'$ in soviel Grade zu zerlegen, als das Molekulargewicht des betreffenden Gases Einheiten zählt. Danach kann man die bewegliche Skala empirisch mit einem reinen Gas oder entsprechenden Gewichten herstellen und zwar zunächst für bestimmten Druck und Temperatur. Da aber $\gamma + \gamma'$ sich mit diesen Faktoren ändert, so müssen auch die Skalenteile von c, d, e, f, um richtig anzugeben, sich vergröſsern oder verkleinern. Indem man B stets geschlossen hält, überhaupt an dieser Seite der Wage nichts ändert, muſs jeder Wechsel des Luftgewichts in A bei Verbindung mit der äuſsern Luft sich durch Aufhebung des vorher bewirkten Gleichgewichts anzeigen. Bestimmt man den Wert dieser Veränderung vom Neutralitätspunkt ab $= \gamma''$, so ist $\gamma \pm \gamma''$ der Ausschlag, welcher dem Luftgewicht in A entspricht. Da dessen Tangente 28,87 Skalenteilen entsprechen muſs, so ist die Skala demgemäſs nach oben oder unten so zu verschieben, daſs die besagte Anzahl Skalenteile der Tagente von $\gamma \pm \gamma''$ genau gleich wird. Bringt man jetzt A ins Gleichgewicht mit B[1] und füllt mit einem andren Gas, so gibt die Beobachtung der

[1] Der Ausgleich der Gewichtsdifferenz ist unnötig, wenn man die Teilung c, d, e, f in der auf der Figur punktiert angedeuteten Weise ausführt.

Umkehrpunkte zunächst $\gamma + \gamma'$ an der willkürlichen Teilung und alsdann das zu der betreffenden Dichte gehörende Molekulargewicht in dem mit dem betreffenden Grad der Tangententeilung *c, d* koinzidierenden Teilstrich der beweglichen Skala. Eine genügende Gradweite derselben erreicht man durch Gröfse der Gefäfse, möglichste Leichtigkeit derselben und Empfindlichkeit der Wage, der man durch den bekannten Senfkörper nachhilft. Da man das Luftgewicht in *B* kennt und das in *A* sich jederzeit leicht erfahren läfst, so ist die Wiederherstellung etwa gestörten Gleichgewichtes leicht. Verfertigt man beide Skalen auf Glas in etwas verschiedener Farbe, pafst sie in einen Rahmen, auf den man den Wagebalken schraubt, beleuchtet in genügender Entfernung von hinten, so kann man durch ein bewegliches Linsensystem kleine Schwingungen des Zeigers mitsamt dem betreffenden Stück der Teilung stark vergröfsert auf einen geölten Papierschirm werfen und auf weitere Distanz hin sichtbar machen. Zum Schlufs möge beachtet werden, dafs der Nachweis der immer nur angenähert den Molekulargewichten proportionalen normalen Dichte ohne jede Umrechnung und die prägnante Demonstration von Druck- und Temperatureinflufs auf die Dichte, die Notwendigkeit des übereinstimmenden Zustandes für die bekannte Relativa, die gewünschten Vorteile des Verfahrens darstellen. Dasselbe erscheint dem von LANDOLT angegebenen Verfahren und dem unter Zuhilfenahme des Auftriebs, in besagter Hinsicht, gleichwertig. Im übrigen kann man auch einen für den Drehpunkt der Wage genau justierten und zentrierten, planparallelen Spiegel anbringen und dessen Reflex auf einer in der Mitte mit kleiner Öffnung und dahinter befindlicher Lichtquelle versehenen, fein ausgestanzten und vertikal aufgestellten Skala spielen lassen. Die so beobachteten Ausschläge müssen natürlich nach bekannten Formeln erst auf die Tangente reduziert werden, sie sind aber auf weite Distanz hin sehr gut sichtbar. Die Dichte und das betreffende Molekulargewicht erhält man hier natürlich nicht direkt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 1887. 1433.)

Kleine Mitteilungen.

Färbung der Kunstbutter, von FR. SOXHLET. Zusatz einer unschädlichen Substanz in minimaler Menge, welche Farbe, Geschmack, Geruch, sowie alle äufseren Eigenschaften und den Gebrauchswert der Kunstbutter in keiner Weise verändert, aus derselben nicht entfernt und durch ein einfaches Mittel von jedermann rasch entdeckt werden kann, auch dann, wenn Naturbutter nur mit $^1/_{10}$ so gekennzeichneter Kunstbutter vermischt ist. Als ein solcher Zusatz empfiehlt sich: 1 g Phenolphtaleïn zu 100 Kilo Kunstbutter.

Ein erbsengrofses Stück mit diesem Zusatze versehener Kunstbutter auf dem Tellerrand mit 1 Tropfen gewöhnlicher Haushaltungslauge, Soda- oder Pottaschelösung oder Salmiakgeist verrieben, gibt sofort eine intensiv hochrot gefärbte Masse.

Wenn diese fast in jeder Haushaltung vorhandenen Stoffe nicht zur Hand sein sollten, so genügt etwas Cigarrenasche. Man verreibt etwa gleiche Mengen befeuchteter Cigarrenasche und Kunstbutter (erbsengrofs) und zerdrückt die Masse zwischen zusammengefaltetem, weifsem Fliefspapier; auf dem Fliefspapier erscheint ein roter Fleck; 1—5 p. z. Natron- oder Kalilauge oder Salmiakgeist geben die

intensivste und längere Zeit beständige Rotfärbung. Jeder Marktaufseher kann Hunderte von solchen Prüfungen auf offenem Markte in wenigen Stunden ausführen und jeder Konsument ist in den Stand gesetzt, eine Fälschung sofort und in untrügerischerer Weise zu erkennen.

Das vorgeschlagene Verfahren bezweckt also auch die Färbung der Kunstbutter, und zwar eine intensive Hochrotfärbung; aber die Farbe ist nur sichtbar, wenn man sie zu sehen wünscht; in allen Stadien der Fabrikation, des Handels und unter den verschiedensten Verhältnissen des Verbrauches erscheint die Farbe nie ungerufen, auch bei der Bereitung von Speisen nicht, denn es gibt keine stark alkalischen Speisen. Die „latente" Hochrotfärbung der Kunstbutter kann von den Konsumenten und Naturbutterproduzenten als ein vollkommen ausreichender Schutz, von den Kunstbutterfabrikanten aber als eine Maßregel acceptiert werden, welche sie in keiner Weise belästigt.

Das Phenolphtaleïn ist nicht nur absolut ungiftig, sondern auch ohne jede physiologische Wirkung, was durch einen Versuch mit einem 5 Wochen alten Ferkel speziell nachgewiesen wurde; letzteres verzehrte ohne jede Störung seines Wohlbefindens neben seinem gewöhnlichen Milchquantum pro Tag 6 g obiger Substanz, also eine Menge, die für 12 Ztr. Kunstbutter bestimmt ist.

Die Beimischung des Phenolphtaleïns zur Kunstbutter geschieht in der Weise, daß man je 100 l der für die Erzeugung der Kunstbutter nötigen Milch, von welcher 10 p. z. in letzterer zurückbleiben, mit 10 g Phenolphtaleïn gelöst in 150 ccm Alkohol vermischt.

Fertige, nicht gekennzeichnete, z. B. aus dem Auslande importierte Kunstbutter, kann mit dem vorgeschlagenen Zusatz in der Weise versehen werden, daß dieselbe auf der Butterknetmaschine mit 10 p z. Kunstbutter gemischt wird, welche per 100 Kilo 10 g Phenolphtaleïn enthält.

Die für 100 Kilo Kunstbutter nötige Menge Phenolphtaleïn kostet 12 Pf.

Vorstehende Versuche wurden von Soxhlet auf Veranlassung des Generalkomitées des landwirtschaftlichen Vereins in Bayern ausgeführt. Die Kunstbutterinteressenten sind nun der Ansicht, daß das von der Reichstagskommission angestrebte Ziel der unbedingten Beseitigung von Täuschungen des Publikums beim Verkauf von Kunstbutter jetzt vollkommen erreicht werden könnte, wenn dem ursprünglichen Regierungsgesetzentwurfe noch folgende 3, von der ersten Berliner Kunstbutterfabrik (Bürmann & Co.) aufgestellte Bestimmungen würden angefügt werden:

a. Jede Fabrik von Kunstbutter untersteht der staatlichen Überwachung.

b. Alle Kunstbutterfabriken müssen ihrem Fabrikate 1 g Phenolphtaleïn per 100 Kilo Kunstbutter zusetzen.

c. Zuwiderhandlungen gegen Vorschrift b werden mit Geldstrafe von 500 M., im Wiederholungsfalle von 1000 M. und Untersagung des ferneren Gewerbebetriebes bestraft.

Preisfrage über den Nachweis von Butterfälschung. Der Holländische Verein zur Bekämpfung von Betrügereien im Butterhandel setzt einen Preis aus von

Eintausend Gulden = 1700 Mark

für die beste Methode zum Nachweis von Butterfälschung. Die Bedingungen zu dieser Preisfrage sind zu bekommen durch Herrn J. Rinhes Borger in Leiden (Holland).

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 24. VII. Jahrgang. 18. Juni 1887.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Auflöslichkeit des Magnesiums in kohlensäurehaltigem Wasser, von KAPPEL. Leitet man durch destilliertes Wasser, in welchem sich Magnesiumdraht befindet, längere Zeit in raschem Strome gereinigtes Kohlensäuregas, so beobachtet man fortwährend eine Entwickelung von Wasserstoff, wobei das Magnesium sich successive zu Magnesiumbikarbonat auflöst. Zur Ausscheidung des Monokarbonats kommt es nicht, weil stets ein Überschufs von Kohlendioxyd vorhanden ist. Diese Thatsache spricht ebenfalls für die Annahme, dafs es ein Kohlensäurehydrat geben könne. (*Arch. der Pharm.* 1887. **225.** 10. 448.)

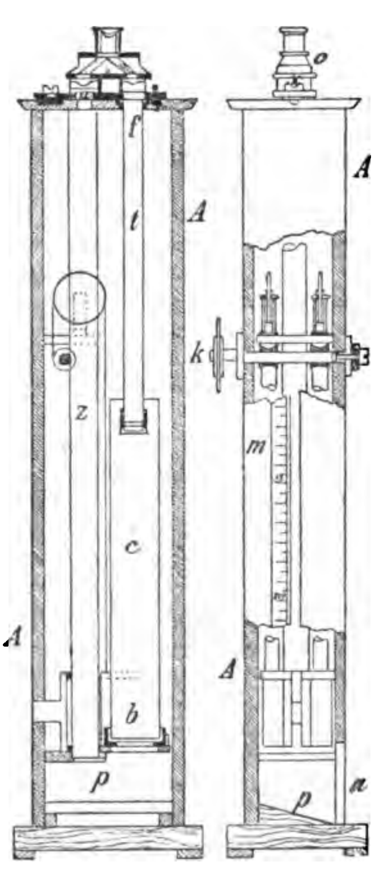
Stammers Erdölkolorimeter, mitgeteilt von C. ENGLER. In dem hölzernen Gehäuse *A* befindet sich der zur Aufnahme des zu prüfenden Erdöls dienende Metallcylinder *c*, dessen Boden *b* aus einer mittels Metallfassung dicht festgeschraubten geschliffenen Glasplatte besteht. Cylinder *c* steht auf einem durch Drehung des Knopfes *k* auf- und abwärts beweglichen Aufzuge. Durch die gleiche Drehung wird ein mit dem Aufzuge verbundener Zeiger in Bewegung gesetzt und dadurch an dem auf dem hölzernen Gehäuse befestigten Mafsstabe *m* die Höhe der Verschiebung des Cylinders *c* in mm angezeigt. In dem Deckel des Gehäuses hängt die unten in gleicher Weise wie *c* mit Glasplatte abgeschlossene Tauchröhre *t*, auf welcher zur Sicherung ihrer Lage oben eine kleine Ringfeder *f* aufgeklemmt wird. Am Boden des Gehäuses liegt in schräger Stellung der Milchglasspiegel *p*; durch diesen wird bei geöffneter Thür *a* diffuses Licht in den Apparat geworfen. Das Licht geht einesteils durch das im Cylinder *c* befindliche Erdöl und die darüberstehende Tauchröhre *t*, anderseits durch eine innen geschwärzte Metallröhre *z*, welche vom Boden des Apparates bis zum Okular reicht. Durch dieses Okular werden mit Hilfe geeignet angeordneter Spiegel, die durch *c* und die durch *z* gegangenen Lichtstrahlen auf einem runden Gesichtsfelde vereinigt, so dafs man auf

der einen Hälfte die ersteren, auf der andern Hälfte die letzteren erblickt und so die beiden Farbtöne miteinander unmittelbar vergleichen kann.

Als Normalfarbe wird, anstatt einer gefärbten Flüssigkeit, eine Uranglasplatte benutzt. Dieselbe ist bei *u* in das Okular eingelegt. Zum bequemen Wechseln der Tauchröhre ist das Okular *o* um die Achse bei *x* drehbar und kann also seitlich verschoben werden.

Zur Prüfung von Schmierölen, welche viel dunkler sind, ist dem Apparate ein kurzer Cylinder zur Aufnahme des Öls beigegeben.

Bei Untersuchung eines Erdöls verfährt man folgendermafsen: Cylinder *c* wird auf den tiefsten Stand gebracht, herausgenommen und mit der zu prüfenden Probe bis zur Marke gefüllt, vorsichtig wieder eingestellt, die Tauchröhre *t* eingesetzt und das Gehäuse *A* mit Ausnahme der Thür *a* verschlossen. Man stellt alsdann den Apparat so auf, dafs von einem Fenster möglichst helles Licht einfällt, worauf man durch Drehung von *k* den Cylinder *c* so lange nach aufwärts schiebt, bis die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleiche Farbentönung zeigen. Je höher man Cylinder *c* stellt, desto dünner wird die zwischen dem Boden desselben und dem Boden der feststehenden Tauchröhre befindliche Schicht von Erdöl und entsprechend heller auch das Gesichtsfeld. Es ist einleuchtend, dafs diese Schicht um so dünner wird, je tiefer gefärbt das Öl ist, und der Zeiger gibt die Dicke dieser Schicht auf der Skala in mm an.



Farbton und Dicke des Normalglases sind so gewählt, dafs die Ablesung der Skala die folgenden Werte für die üblichen Handelsmarken ergibt:

für Standard white . . . . 50,0 mm
„ Prime white . . . . 86,5 „
„ Superfine white . . . . 199,5 „
„ Water white . . . . 300—320 „

Der Apparat ermöglicht rasches Arbeiten und bequemes Ablesen. Für scharfe Bestimmungen müssen mehrere Ablesungen gemacht werden, aus denen man das Mittel nimmt. Obgleich die Färbung des Normalglases den Farbton des Erdöls gut wiedergibt, so ist doch selbstverständlich, dafs für Erdöl verschiedener Herkunft kleine Unterschiede im Farbtone gegenüber dem Normalglase sich ergeben, so dafs ein absolut genaues Einstellen auf gleiche Färbung der beiden Hälften

des Gesichtsfeldes nicht immer zu ermöglichen ist, aber auch bei Anwendung eines Normalöls oder einer andern Normalflüssigkeit ebenso wenig zu vermeiden, und bewegt sich zudem nur innerhalb weniger mm.

Da es sich gezeigt hat, dafs die Erdöle auf das Metall nicht ohne Einwirkung sind und dafs sie sich dabei, wenn auch kaum merklich, dunkler färben, so empfiehlt es sich zur Prüfung der feinsten Marken, Apparate anzuwenden, bei denen Ölcylinder *c* und Tauchröhre *t* ganz aus Glas angefertigt sind. Mit einem solchen Apparate sind mehrfach Versuche durchgeführt und zufriedenstellende Werte erzielt.[1]

Soll der Apparat zu anderweitigen kolorimetrischen Messungen, z. B. für Farbstoffe, benutzt werden, so bringt man das zu prüfende Material (in Lösung) in den Cylinder *c* und ersetzt das Uranglas durch eine mit einer passenden Normalflüssigkeit gefüllte Röhre, welche man in die Röhre *z* einfügt. (*Dingl. polyt. Journ.* 1887. **264**. 6. 287.)

Bemerkenswertes spezifisches Gewicht von Kalkwasser, von ALFRED WANKLYN. Infolge einer neuerdings ausgeführten Bestimmung ergab sich, dafs 1 l Kalkwasser 1,344 g CaO enthält, während das spezifische Gewicht die verhältnismäfsig hohe Ziffer von 1,00345 erreichte (verglichen mit Wasser bei derselben Temperatur = 1).

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dafs bei der Bildung von Kalkwasser eine starke Kontraktion stattfindet.

Es ziehen sich nämlich zusammen

CaO......	0,5 ccm	=	1,344 g
H_2O......	1001,0 „	=	1001,0 „

zu 1 l. Die Kontraktion beträgt also das 3fache von dem Volumen des Kalkes, welcher sich in dem Wasser löst.

Die Reinheit des Kalkwassers wurde durch besondere Bestimmungen des Kalks mittels Oxalsäure festgestellt. (*Chemical News.* 1887. 217.)

7. Pharmazie.

Eine neue Trennungsmethode der Opiumalkaloïde, von P. C. PLUGGE. Das Natriumacetat hat sich als ganz besonders wichtig in seinem Verhalten gegen Opiumalkaloïde erwiesen und eignet sich namentlich zur Trennung der letzteren.

Unter der Voraussetzung, dafs die Alkaloïde als salzsaure Salze in einer wässerigen Lösung anwesend sind, läfst sich diese neue Trennungsmethode sehr geeignet in folgendem Schema übersichtlich darstellen.

---

[1] Der Apparat ist von der Firma SCHMIDT & HAENSCH in Berlin (Stallschreiberstrafse Nr. 4) zum Preise von 175 M., unter weiterer Zugabe von je einem Erdölcylinder und einer Tauchröhre aus Glas zu 183 M. zu beziehen.

Narkotin. Papaverin. Narceïn. Thebaïn. Kodeïn. Morphin.

Die Lösung wird mit einer hinreichenden Quantität konzentrierter Natriumacetatlösung gemischt. Nachdem man mindestens 24 Stunden hat stehen lassen, wird abfiltriert und das Präzipitat mit ein wenig Wasser abgewaschen.

Präzipitat besteht aus reinem Narkotin und Papaverin.

Das abgewaschene Präzipitat wird in verdünntem HCl gelöst, diese Lösung dermaßen mit Wasser verdünnt, daß sie höchstens 1/400 Narkotin enthält und alsdann gemischt mit einer Lösung von $K_6Fe_2Cy_{12}$.

Nach 24 Stunden Stehen wird das Gemenge auf ein Filter gebracht und das Präzipitat mit ein wenig Wasser abgewaschen.

- **Präzipitat** besteht aus (Papaverin — $H_6Fe_2Cy_{12}$). Um aus diesem Präzipitat das Papaverin zu trennen, wird es mit verdünnter Natronlösung digeriert, auf dem Filter abgewaschen, wo nötig, noch einmal gelöst in HCl und präzipitiert mit NH_3 als reines Papaverin.
- **Filtrat** enthält das Narkotin, das aus dieser Flüssigkeit durch Präzipitierung mit NH_3 und Abwaschung mit Wasser als reines Narkotin abgesondert werden kann.

Filtrat enthält Narceïn, Thebaïn, Kodeïn, Morphin.

Diese Flüssigkeit, die auch noch überflüssiges Natriumacetat gelöst enthält, wird auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen eingedunstet, und läßt man 24 Stunden stehen, dann wird sie filtriert und das Präzipitat mit ein wenig Wasser abgewaschen.

- **Präzipitat** besteht aus Narceïn, das direkt als reines Alkaloïd aus der Flüssigkeit präzipitiert ist.
- **Filtrat** enthält außer noch zurückgebliebenen Spuren Narceïn all das Thebaïn, Kodeïn, Morphin.

  Diese Lösung wird mit einer hinreichenden Quantität Natriumsalicylat-Lösung gemischt. Nach 24 Stunden wird das kristallinische Präzipitat auf ein Filter gesammelt und mit wenig Wasser abgewaschen.

  - **Präzipitat.** Thebaïn-Salicylat. Indem man dieses Präparat auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak abwäscht, bis im Filter durch Fe_2Cl_6 keine Salicylsäure mehr nachgewiesen werden kann, bleibt auf dem Filter zurück reines Thebaïn.
  - **Filtrat** enthält Reste Natriumsalicylat, Narceïn, Thebaïn und all das Kodeïn, Morphin. Die Flüssigkeit wird mit HCl angesäuert, nach einigem Stehen die getrennte Salicylsäure abfiltriert, das saure Filtrat wiederholt mit Chloroform geschüttelt, um die Reste von Salicylsäure, Narceïn und Thebaïn zu entfernen, danach durch gelinde Erwärmung das $CHCl_3$ ausgetrieben, die Flüssigkeit vorsichtig neutralisiert und endlich gemischt mit KCNS-Lösung, die man 24 Stunden stehen läßt, bevor man sie abfiltriert.

    - **Präzipitat** besteht aus (Kodeïn-HCNS).
    - **Filtrat** enthält das Morphin, das durch einen geringen Überschuß NH_3 präzipitiert wird.

(*Arch. der Pharm.* 1887. **225.** 350.)

Zum Vorkommen von Solanin, von GEORG KASSNER. Verf. berichtete (*Rep. anal. Chem.* 1885. S. 22) über den Gehalt einer Kartoffelschlempe an Solanin, resp. Solanidin. Die Quelle jenes Pflanzengiftes wurde damals in dem gekeimten Zustande des Maischgutes gesehen, obwohl der Produzent auf diesbezügliche Anfragen jene Annahme in Abrede stellte.

Ein anderweites Vorkommen des Solanins wurde neuerdings in beschädigten Kartoffeln festgestellt. Es zeigten sich nämlich unter den im Haushalte verwendeten Kartoffeln mit dünner Schale eine Anzahl solcher von ekelhaft kratzendem Geschmack, und zwar waren es immer solche, welche die Spuren einer Verletzung zeigten und in diesem Zustande längere Zeit gelagert haben mochten. Wenigstens waren die verletzten Stellen mit einer grauschwarzen Rinde bekleidet, nach deren Entfernung die Knollen hier und da dunklere Stellen und Streifen erkennen lieſsen.

Es wurde eine Untersuchung jener Kartoffeln vorgenommen, während zu gleicher Zeit auch gesunde Exemplare derselben Sorte des Gegenbeweises wegen in Arbeit genommen wurden.

Es gelang nun in der That, aus der ersteren Probe eine wägbare Menge eines Ausschüttelungsrückstandes (nach der Methode von DRAGENDORFF) zu erhalten, mit welcher es nicht nur gelang, alle für das Solanin charakteristischen Farbenreaktionen auszuführen, sondern welche selbst noch zur Bildung einer Solaningallerte nach Auflösung ihres gröſsten Teils in heiſsem Amylalkohol und darauf folgendem Abkühlen hinreichte.

Damit war die Anwesenheit jenes Giftes in den beschädigten Kartoffeln festgestellt und dessen Menge als eine bestimmbare erkannt; sie mochte auf das angewendete Quantum von ca. 120 g Substanz 0,03—0,05 betragen haben. Nebenbei wurde noch eine kleine Quantität eines braungelben Öles gewonnen, welches widerwärtig schmeckte und hauptsächlich der Träger des üblen Geschmackes betreffender Knollen gewesen zu sein scheint. —

Diesem Versuch gegenüber ergab die Analyse der gesunden Kartoffeln eine nur sehr geringe Menge Rückstand, mit welchem auch nur undeutliche Reaktionen auf Solanin ausgeführt werden konnten; es gelang aber keinesfalls, die Bildung jener so charakteristischen Gallerte mittels Amylalkohol zu erhalten, so daſs in dieser Probe nur höchstens auf Spuren jenes Pflanzengiftes geschlossen werden konnte.

Damit war der Beweis geführt, daſs sich Solanin in beschädigten Kartoffeln während ihrer Winterruhe (die Beobachtungen geschahen im Januar) bilden kann.

Zu bemerken ist noch, daſs sämtliche Knollen noch nicht in Keimung begriffen waren, wodurch sie etwa hätten solaninhaltig werden können. (*Arch. der Pharm.* 1887. **225.** 402.)

Eine Reaktion auf Narceïn, von P. C. PLUGGE. Wenn man eine Spur Narceïn in einer Porzellanschale mit verdünnter Schwefelsäure übergieſst, wird man keine Veränderung gewahr; erwärmt man

sie aber auf dem Wasserbade, so wird, wenn die Säure hinreichend konzentriert worden ist, eine prachtvoll violettrote Farbe auftreten, die bei langer Erhitzung in kirschrot übergeht.

Bringt man in diese rote Flüssigkeit, nachdem sie abgekühlt ist, eine Spur Salpetersäure oder Kaliumnitritlösung, so entstehen dadurch blauviolette Streifen in der roten Flüssigkeit.

Dies Verhalten des Narceïns ist charakteristisch für jene Basis. Bei Eindunstung der übrigen Opiumbasen mit verdünnter Schwefelsäure ist folgendes wahrzunehmen: Papaverin, Morphin und Kodeïn lassen, bei Anwendung von Spuren jener Basen, die Flüssigkeit vollkommen farblos; wenn beziehungsweise große Quantitäten jener Alkaloïde angewandt werden, teilen Morphin und Kodeïn der Säure eine äußerst schwach rosenrote Tinte mit.

Thebaïn färbt die Flüssigkeit schmutziggelb- bis grünbraun, und Narkotin rot bis rotbraun. Diese rotbraune Farbe des Narkotins ist leicht zu unterscheiden von der violettroten Farbe des Narceïns und überdies auch dadurch, daß die Lösung des Narkotins in Schwefelsäure durch eine Spur Salpetersäure sehr intensiv rot gefärbt wird.

Aus dem beschriebenen Verhältnis ergibt sich weiter, daß einige Opiumalkaloïde bei dieser Eindunstung, also langsamer Konzentrierung der Schwefelsäure, andre Farbenerscheinungen zeigen, als bei direktem Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte. Dabei bleiben freilich Papaverin, Kodeïn und Morphin auch farblos, doch Thebaïn wird direkt intensiv rotbraun; Narkotin wird anfangs schwach grün, darauf lichtgelb und bald farblos, während Narceïn sich grünlichgelb bis grünlichbraun färbt.

Zur Beurteilung des Wertes dieser Narceïnreaktion wurde auch ihre Empfindlichkeit geprüft und dieselbe mit den übrigen charakteristischen Narceïnreaktionen verglichen, namentlich mit der Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure, der Arnoldschen Reaktion (Erwärmung des Narceïns mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Phenol, wobei eine prächtig rote Farbe entsteht), und der Reaktion mit Jodwasser (Blaufärbung).

Bei diesen Versuchen mit stets geringern Quantitäten Narceïn ergab sich folgende Grenze der genannten Reaktionen:

1. Konzentrierte Schwefelsäure färbt noch 0,000005 g Narceïn grüngelb.

2. Die Arnoldsche Reaktion ist sehr schön und auch charakteristisch für Narceïn, wenn die Quantität Alkaloïd nicht zu gering ist, da schon bei Erwärmung des Reagens für sich (Verf. gebrauchte reine Schwefelsäure und ein sehr schönes, weißes, kristallisiertes Phenol) eine geringe Rotfärbung auftritt.

3. Jodwasser gibt noch eine gleich wahrnehmbare Blaufärbung mit 0,000015 g Narceïn.

4. Eindunstung mit verdünnter Schwefelsäure gibt ebenfalls mit 0,000015 noch eine schwache Rotfärbung.

Diese Rotfärbung des Narceïns gleicht jener, welche bei Ein-

dunstung des Andromedotoxins mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird; während man aber bei letztgenanntem Stoff auch bei Eindunstung mit 25prozentiger Phosphorsäure und mit verdünnter Salzsäure eine ähnliche Rotfärbung erhält, bleibt Narceïn bei Eindunstung mit diesen Säuren vollkommen farblos.

Auch (unreines) Akonitin, das bei Eindunstung mit verdünnter Schwefelsäure Rotfärbung gibt, wird durch verdünnte Phosphorsäure rot gefärbt. (*Arch. der Pharm.* 1887. 225. 10. 425.)

Verbesserte Helfenberger Morphinbestimmungsmethode, von Eugen Dieterich.

A. Für Opium:

6,0 Pulveris Opii subtilis

verreibt man in einer Reibschale sorgfältig mit

6,0 Aquae,

verdünnt und spült die Masse mit Wasser in ein tariertes passendes Kölbchen und bringt mit weiterem Wasser auf

54,0 Gesamtgewicht.

Man maceriert unter öfterem Agitieren 1 Stunde lang und filtriert dann durch ein Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

42,0 des Filtrats

versetzt man mit

2 ccm Normalammoniak,

mischt gut, aber unter Vermeidung überflüssigen Schüttelns, und filtriert sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

36,0 dieses Filtrats = 4 g Opium

mischt man in einem genau tarierten Erlenmeyerschen Kölbchen durch Schwenken mit

10,0 Äther,

fügt 4 ccm Normalammoniak

hinzu, setzt das Schwenken fort, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat, verkorkt das Kölbchen und überläfst nun der Ruhe.

Nach 5-, höchstens 6stündigem Stehen bringt man vor allem die Ätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, gibt zu der im Kölbchen zurückbleibenden Opiumlösung nochmals

10,0 Äther,

schaukelt die Flüssigkeit einige Augenblicke und bringt vorerst wieder die Ätherschicht aufs Filter.

Nach Ablaufen derselben giefst man die wässerige Lösung ohne Rücksicht auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Kristalle auf und spült das Kölbchen und das Filter zweimal mit je

5 ccm äthergesättigtem Wasser

nach.

Nachdem man das Kölbchen gut hat austropfen lassen und das Filter ebenfalls vollständig abgelaufen ist, trocknet man beide bei 100°,

bringt den zumeist minimalen Filterinhalt mittels Pinsels in das Kölbchen und setzt das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz fort.

Bei Vermischung des Opiumauszuges mit der ersten Partie (2 ccm) Normalammoniak ist das Vermeiden unnötigen Schüttelns und später beim Zusatz des Äthers und der zweiten Partie Normalammoniak ist „Schwenken" der Flüssigkeit anempfohlen, um ein Schäumen resp. Emulgieren der Flüssigkeit zu vermeiden. Zum Alfiltrieren des Morphins ist im Inseresse leichteren Filtrierens die Benutzung gerippter Trichter anzuraten.

Bei Berechnung der 4 g Opium entsprechenden Auszugmenge wurde angenommen, daſs Opium 60 p. z. lösliche Teile an Wasser abgibt, somit 6,0 Opium + 48,0 Wasser 51,6 Auszug liefern müſste.

34,4 Auszug entspräche daher 4,0 Opium nach der Gleichung:

$$6 : 51{,}6 = 4 : x$$
$$x = 34{,}4.$$

Nachdem 42,0 Auszug mit 2 ccm Normalammiak versetzt waren, so entsprachen 36,0 von diesem vom Narkotin befreiten Auszug 4,0 Opium und zwar nach folgender Gleichung:

$$42{,}0 : 44{,}0 = 34{,}4 : x$$
$$x = 36{,}0.$$

Die Versuche wurden nicht mit Pulvis Opii subtilis, sondern mit Pulvis grossus ausgeführt und lieferten zufriedenstellende Resultate. Wenn ein feines Pulver nicht zur Hand wäre, so genügt das gröbere vollständig. Man hat nur bei der Verreibung mit der ersten Portion Wasser darauf zu achten, daſs die Masse keine harten ungelösten Körner mehr enthält, wenn man mit dem Verdünnen beginnt.

B. Für Opiumextrakt.

Hier tritt inbezug auf Konzentration der Lösung eine Änderung ein.

Man löst

3,0 Opiumextrakt

in 40,0 Wasser

vermischt, aber unter Vermeidung unnötigen Schüttelns, mit

2 ccm Normalammoniak

und filtriert sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

30,0 des Filtrats = 2,0 Opiumextrakt

behandelt man weiter, wie unter Opium angegeben wurde.

Die gefundene Morphinzahl entspricht 2,0 Opiumextrakt und gibt mit 30 multipliziert die Morphinprozente des respektiven Opiums.

C. Für Opiumtinkturen:

50,0 Opiumtinktur (simplex oder crocata)

dampft man in tarierter Schale auf dem Wasserbade auf

15,0

ein, verdünnt mit Wasser bis zum Gewicht von

38,0,

versetzt diese mit

2 ccm Normalammoniak,

mischt durch einmaliges Schütteln und filtriert sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser.

32,0 dieses Filtrats = 40,0 Tinktur behandelt man nun weiter, wie unter Opium angegeben wurde.

Das Gewicht des Morphins mit 2,5 multipliziert ergibt den Morphingehalt der Tinktur nach Prozenten, mit 26,5 multipliziert werden die Morphinprozente des betreffenden Opiums erhalten. (*Pharm. Centralh.* 1887. 264.)

Bromojodierte Butter. Als Ersatz des Leberthrans empfiehlt TROUSSEAUX folgendes Präparat:

℞	Kalii jodati	0,06 g
	Kalii bromati	0,25 g
	Natrii chlorati	2,0 g
	Butyri recentis	125,0 g

Die Mischung wird wie gewöhnliche Butter auf Brot aufgestrichen. (Durch *Zeitschr. f. Therapie.* 5. 80. *Pharm. Centralh.* 1887. 368.)

8. Agrikulturchemie.

Zur Qualitätsbeurteilung der Gerste, von W. HOFMEISTER. In derselben Weise wie Hafer wurde vom Verfasser eine gröfsere Menge von Gerstenproben untersucht, jedoch wurde bei diesen Untersuchungen das Verhältnis der Phosphorsäure zum Stickstoff besonders beachtet, sowie die Entwickelung der Gerste auf reichem und gedüngtem Boden. Die Versuche ergaben, dafs bei starker Proteïnentwickelung das Durchschnittsgewicht der Samen mit dem Steigen des ersteren abnimmt und umgekehrt.

2. Nach der Trennung der Samen in 3 verschiedene Gröfsen haben die annähernd gleichen nicht den gleichen Stickstoffgehalt; dieser ist vielmehr durch die Düngung erhöht.

3. Mit der Abnahme der Korngröfse steigt der Proteïngehalt und umgekehrt. Dagegen werden die grofsen Samen der auf zu dürftigem Boden gewachsenen Gerste nicht unerheblich reicher an Stickstoff als die kleinen. Das Verhältnis der Phosphorsäure zum Stickstoffgehalt und die Zahlen der folgenden Tabelle sind auf die blattfreie Substanz berechnet. Das Verhältnis der kleinsten Körner zu den gröfsten ist dadurch ausgedrückt, dafs letztere = 100 angenommen und die Verhältniszahl für die erstere danach berechnet wurde.

Nummer und Bezeichnung	Verhältnis der kleinsten zu den gröfsten	Gehalt an Asche p. z. der			Gehalt an Phosphorsäure p. z. der			Gehalt an Stickstoff p. z. der			Verhältnis von Phosphorsäure zu Stickstoff der		
		grofsen	mittl.	kleinen	grofsen	mittl.	kleinen	grofsen	mittl.	kleinen	grofsen	mittl.	kleinen
Chevaliergerste	62,3	2,650	—	2,720	1,192	—	1,200	1,597	—	1,574	1 : 1,424	—	1 : 1,310
Schottische Gerste, in der Probstei gebaut	55,2	2,635	2,605	2,683	1,0331	1,0237	1,004	1,544	1,577	1,626	1 : 1,1495	1 : 1,577	1 : 1,1626
Hannahgerste	51,2	1,588	1,585	1,639	0,969	0,953	0,976	1,590	1,582	1,640	1 : 1,640	1 : 1,660	1 : 1,680
Probsteigerste	—	3,060	—	3,210	—	1,252	—	—	—	—	—	—	—
Imperialgerste	44,8	2,718	2,656	3,082	1,561	1,278	1,483	2,920	3,121	3,233	1 : 1,870	1 : 2,442	1 : 2,180

Die Zahlen des Phosphorsäuregehalts bei stickstoffärmsten Samen sind ebenso hoch als bei stickstoffreichsten. (*Nordd. Br.-Ztg.* 1887. 514.)

9. Physikalisches.

Wirkung des Magneten auf den Ausflufs des Quecksilbers, von Henry Dufour. Da ein Magnet auf alle Körper, sei es diamagnetisch oder paramagnetisch einwirkt, so liegt die Frage nahe, ob

derselbe nicht auch die Strömung einer Flüssigkeit durch eine kapillare Röhre beeinflufst. Henry Dufour sucht diese Frage dadurch zu beantworten, dafs er die Ausflufsgeschwindigkeit des stark diamagnetischen Quecksilbers unter dem Einflufs eines Magneten untersucht. Der Versuch ergab eine Vermehrung der Ausflufsgeschwindigkeit. Läfst man durch eine zwischen den Polen eines kräftigen Elektromagneten befindliche kapillare Röhre Quecksilber ausströmen, so wird in dem Momente, in welchem der Magnet in Wirkung tritt, plötzlich die Bahn des ausfliefsenden Quecksilberstrahles länger, und der zusammenhängende Teil desselben vergröfsert sich auf Kosten des unzusammenhängenden Teiles. Beide Thatsachen beweisen eine Vermehrung der Geschwindigkeit.

Zur Erklärung dieser Erscheinung stellt Dufour 2 Hypothesen auf: 1. Die Geschwindigkeit wird verändert durch eine direkte und unmittelbare Einwirkung des Magneten auf die diamagnetische Flüssigkeit, welche Einwirkung veränderlich sein wird mit der Natur der Flüssigkeit und ihren Sinn ändern wird, sobald die Flüssigkeit paramagnetisch ist; 2. da das Quecksilber ein guter Leiter ist, so wird die Erscheinung hervorgebracht durch Induktionsströme, welche infolge der Bewegung des Leiters zwischen den Polen eines Magneten entstehen.

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Hypothesen wird durch folgende Versuche gegeben: Zunächst liefs sich keinerlei Einwirkung des Magneten auf nichtleitende Flüssigkeiten nachweisen. Brachte man die Röhre in eine Stellung senkrecht zu den Kraftlinien des Magneten, so war die Geschwindigkeit unabhängig von der Entfernung der Ausflufsöffnung von derjenigen Stelle der Röhre, auf welche die Pole des Magneten wirkten. Auf eine öfters hin- und hergebogene Röhre war die Wirkung bedeutend geringer als auf eine gerade. Die Geschwindigkeit erreichte ein Maximum in demjenigen Teile des magnetischen Feldes, wo der Magnetismus am stärksten und zugleich sehr stark mit dem Orte veränderlich war.

Diese Versuche zeigen nun, dafs die zweite Hypothese die richtige sein mufs, d. h. die Erscheinung wird hervorgebracht durch die sogenannten Foucaultschen Ströme. Diejenigen Teile des Quecksilberfadens, welche sich dem magnetischen Felde nähern, werden durch entgegengesetzt gerichtete Induktionsströme und diejenigen Teile, welche sich entfernen, durch gleichgerichtete durchsetzt werden, in bezug auf diejenigen Ströme, welche nach der Theorie von Ampère den Magneten umkreisen. Diese beiden Ströme stofsen sich nun gegenseitig ab und es mufs deshalb eine Vermehrung der Geschwindigkeit des Strahles beim Verlassen des magnetischen Feldes entstehen. (*Archiv des sciences physiques et naturelles.* 17. Nr. 3. *Naturf.* 1887. 186.)

Kleine Mitteilungen.

Wärmebildung in arbeitenden Organen. Diesen Fragen ist Chauveau im Verein mit Kaufmann experimentell näher getreten. Er benutzte zu seinen

Versuchen das Pferd und analysierte das dem Musc. masseter resp. der Ohrspeichel drüse zuströmende arterielle und abfliefsende venöse Blut während der Zeit der Ruhe und während des Kauaktes.

Unter der durch Spezialversuche bewiesenen Annahme, dafs durch das thätige Organ dreimal soviel Blut fliefse, als durch das ruhende, wurde gefunden für eine gegebene Zeit: Summe des absorbierten Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure (im Mittel aus 3 Versuchen) 20,4 cc, 10 Minuten nach Beginn einer Haferfütterung 69,55 cc, also etwa 3½mal soviel. Bezüglich der Zuckerresorption ergab sich ebenfalls für den Kaumuskel unter den gleichen Bedingungen 0,121 g für das ruhende und 0,408 g für das thätige Organ, also ein Unterschied um fast das 3½fache.

Für die Parotis stellte sich in einem gut gelungenen Versuche die Menge des absorbierten O und der ausgegebenen CO_2 vergleichsweise auf 6 und 8,7 cc, also war die Energie der Verbrennung während der Zeit der Drüsenthätigkeit nur um beiläufig die Hälfte vermehrt. In einem andren Versuch wurde die Relation 7 : 9 gefunden. Verhältnismäfsig viel geringere Werte für die Zeit der Thätigkeit des Organs ergeben andre, „minder gelungene“ Experimente. (*Comptes rendus.* **108.** 1057. *Naturf.* 1887. 158.)

Über das Graham- oder Schrotbrot. Da gerade in jüngster Zeit das Grahamsche Schrotbrot wieder viel von sich reden macht, dürfte es nicht unangemessen sein, einige Worte darüber zur Klarstellung vorzubringen.

Gerade das Grahambrot findet inbetreff seines Wertes als Nahrungsmittel die verschiedenste Beurteilung. Die einen finden darin das „Non plus ultra“ eines für alle Fälle tauglichen Nähr- und Kraftbrotes, die andern nennen es wieder gar kein Nährmittel im eigentlichen Sinne des Wortes. Die richtige Erklärung wird schon dadurch angedeutet, dafs der Erfinder des Grahambrotes ein Arzt war und demnach zunächst eine arzneiliche Wirkung damit zu bezwecken gesucht haben wird. In der That kann auch das eigentliche Grahambrot nur einen Wert als Arznei-, aber keineswegs als wirkliches und andauerndes Nahrungsmittel beanspruchen. Trotzdem dasselbe alle Bestandteile des Getreidekornes enthält, so entspricht sein Nahrungswert doch lange nicht seinem Gehalt an Nährstoffen und zwar sehr einfach deshalb, weil es eben nur sehr unvollständig verdaut wird. Die blutbildendsten Bestandteile des Getreidekornes liegen bekanntlich direkt unter der Schale des Getreidekornes; nun ist aber diese Schale oder Hülse beim Grahambrot zu wenig verkleinert oder erweicht, und ist der Magensaft deshalb nicht imstande, dieselben zu erreichen und aufzulösen, es wird sonach die Verdauung durch die Hülsen zum Teile direkt verhindert. Anderseits üben dieselben aber einen bedeutenden Reiz auf die Schleimhäute des Magens und Darms aus und begünstigen dadurch eine reichliche Saft- und Schleimabsonderung in denselben. Deshalb ist das Grahambrot wohl ein wertvolles Ausscheidungsmittel, aber keineswegs ein Nahrungsmittel, welches in erster Linie stets mehr die Stoffaufnahme, als die Abscheidung im menschlichen Körper bewirken soll. Deshalb hat der reichliche Genufs des Grahambrotes sogar eine den Körper schwächende Wirkung, eben weil die Ausscheidung die Aufnahme überwiegt, was schliefslich zu einer Entkräftung führen könnte. Es kann sonach das Grahambrot nur allein als Arzneimittel einen Wert beanspruchen, niemals aber etwa als Volksnahrungsmittel. Das Graham- oder Schrotbrot in dieser Form ist eben als eine Reaktion gegen die allerdings sehr bedauerliche Überfeinerung des Brotes anzusehen, wodurch dasselbe in der That eher einer Luxusware, als einem kräftigen und gesunden Nährmittel ähnlich wird. Wir dürfen von unsrer heutigen Bäckerei allerdings kräftigeres Brod mit einem ganz geringen Kleiengehalt verlangen, allein ein Brot mit dem vollen Kleiengehalt des rohen Mehles wird gerade dadurch wieder als eigentliches Nahrungsmittel für den Menschen verringert. (*Schweiz. Gewbbl. Industr.-Bl.* 1887. 140.)

Über die Ausdehnung der Kunstbutterfabrikation in den Vereinigten Staaten. Es bestehen im ganzen 37 Fabriken, davon 11 in Chicago; es beschäftigen sich mit dem Kunstbutterhandel 266 Grofshändler und 2537 Detail-

verkäufer. Die Produktion betrug im November 1886 4,7 Millionen Pfund, im Dezember 2,8 Millonen Pfund, im Januar 1887 betrug sie 2,5 Millionen Pfund, im Februar 2,6 Millionen Pfund, zusammen in diesen 4 Monaten 12645740 Pfund. Die Ausfuhr von Kunstbutter betrug im selben Zeitraum 152797 Pfund. (*Milch-Ind.* 1887. 126.)

Riesenkäse. Eine amerikanische Fabrik stellte kürzlich 15 Käse mit durchschnittlichem Gewicht von 3500—4000 Pfund her. Der gröfste dieser Käse wiegt 5000 Pfund (= $2^1/_2$ Tonne), also 1500 Pfund schwerer als irgend ein Käse, den diese Firma je hat anfertigen lassen im Laufe des letzten Jahres. Um diese Käse zu verfertigen, hat die Fabrik eine besondere Maschinerie herstellen müssen, um diese Ungeheuer aus der Form zu heben. Es erforderte die Morgen- und Abendmilch von 3000 Kühen zur Anfertigung einer dieser Käse, und wenn alle 15 Käse sollten in einem Tage fertig gestellt werden, würde man die ganze Tagesmilch von 45000 Kühen brauchen. Jeder dieser Käse wiegt 60—70 mal soviel wie die gewöhnlichen Käse dieser Art. (*Milch-Ind.* 1887. 126.)

Himbeergelee. Die Strafkammer zu Koblenz verhandelte gegen mehrere Spezereihändler, welche ein dem Himbeergelee ähnliches Produkt als Himbeergelee verkauft hatten. Die Angeklagten bezogen die Ware per 100 Pfd. zu 26 M. 50 Pf. und verkauften dieselbe zu 40 Pf. und später zu 30 Pf. per Pfd. Der anwesende Erfinder des Mischmasches, ein Mainzer Konditor, erklärte, derselbe sei aus Stärkesirup, Zucker, Weinstein- oder Zitronensäure zusammengesetzt. Der als Sachverständige vernommene Kaufmann HERSCHEL erklärte, er habe von der in Rede stehenden Ware eine Probe erhalten und den Geschmack derselben pomadenartig gefunden. Kreisphysikus Sanitätsrat SCHULZ erklärte, das als Himbeergelee verkaufte Kunstprodukt sei aus Kartoffelzucker, Fruchtäther und einem Färbemittel zusammengesetzt. Nach Genufs unreinen Kartoffelzuckers seien Krankheitserscheinungen beobachtet worden. Der Sachverstänge Herr Dr. SAMELSON gab an, es seien in dem Produkte bis zu 23 p. z. unverdaulicher Stoffe enthalten. Die Angeklagten wurden zu je 30 M. Geldstrafe und in die Kosten verurteilt.

Zwei Verordnungen über Berliner Weifsbier. Bekanntlich bestand bis vor kurzem über unser einheimisches Nationalgetränk im engeren Sinne, unser viel gepriesenes Berliner Weifsbier ein lebhafter Streit bezüglich seines eigentlichen Ursprungs. Während die einen behaupteten, dafs die französischen Refugiés, die vom grofsen Kurfürsten in Preufsen aufgenommen und zum Teil in Berlin angesiedelt worden, das Getränk in Berlin aufgebracht hätten, waren andre besser Unterrichtete der Ansicht, dafs es ursprünglich eine Nachahmung des Halberstädter[1] Broyhan gewesen sei, der damals in ganz Norddeutschland sehr beliebt, auch in Berlin viel getrunken wurde und zu Nachahmungen Veranlassung gab. Diese letztere Ansicht ist durch mehrere Abhandlungen im *Bär* auf Grund quellenmäfsiger Forschungen jetzt so ziemlich zur Gewifsheit erhoben worden.

Jene erstere, jetzt also als widerlegt zu betrachtende Ansicht hat jedoch dadurch offenbar ihre Nahrung bekommen, dafs in der That zur Zeit des grofsen Kurfürsten oder kurz vorher, nach dem *Bär* allerdings schon um das Jahr 1600, also ungefähr um die Zeit der Niederlassung der Refugiés in Berlin, zum erstenmal des Berliner Weifsbieres bei den zeitgenössischen Schriftstellern Erwähnung geschieht. Von folgenden 2 Verordnungen, welche nicht lange nach dem ersten Aufkommen dieses Berlinischen Lieblingsgetränkes erlassen wurden, rührt die erste bereits von dem nachmaligen König Friedrich I. als Kurprinzen her und ist am 9. Nov. 1680 erlassen; sie lautet:

„Weil wann auch die Erfahrung giebet, dafs mehr von vielen Einwohnern in unseren Residenzien allhier Weizen-Bier zu brauen angefangen wird, welches hierin bevor nicht geschehen, so wollen wir solches zwar einem jedwedem gnädigst vergönnet und frey gestellet sein lassen, weil aber von Weizen ungleich mehr gegossen werden kann, als von der Gerste, So verordnen wir hiermit gnädigst, dafs

[1] Sollte nicht „Hannoverscher" Broyhan gemeint sein? Die Red.

über die sonst gewöhnliche Ziese und Accise annoch 4 Rthlr. von Brauen Weizenbier gegeben werden solle, und mufs solches sofort nach Publicatio dieses Patents genau beobachtet werden. Friedrich, Chur-Prinz "

Die zweite Verordnung lautet:

„Ob auch gleich Weizen-Malz zu verbrauen unverboten, so mufs solches dennoch unter das Gerstenmalz nicht vermischet, sondern absonderlich eingesacket, auch also verbrauen werden. Friedrich Wilhelm, Vom 2. Julius 1684."

Im ganzen ist es übrigens erstaunlich, dafs, obwohl das Berliner Weifsbier schon damals eine ziemlich bedeutende Rolle im Bierkonsum Berlins gespielt haben mufs, doch Verordnungen über dasselbe sich äufserst selten finden. Die massenhaft erlassenen Verordnungen über Bier aus früheren Jahrhunderten beziehen sich meistenteils auf das Bier überhaupt, ohne dafs ein Unterschied zwischen Braun- oder Gersten- und Weifs- oder Weizenbier gemacht wurde. Offenbar war jener Zeit das Streben nach Übersichtlichkeit und gesonderten Zusammenstellungen noch nicht so eigen, wie der heutigen. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1887. 594.)

Arsenhaltiges Heu, von Otto Schweissinger. Im Sommer 1886 erkrankten auf dem Rittergute P. bei Wurzen mehrere Kühe und Schafe unter den Erscheinungen einer Bronchitis, an der mehrere Kühe und eine gröfsere Anzahl von Schafen teils starben, teils hochgradig krank, bez. zur Feststellung der Diagnose geschlachtet wurden.

Als Ursache der Bronchitis wurde von dem hinzugezogenen Prof. Dr. Johne eine Staubinhalation beschuldigt. Dieselbe schien durch das Einstreuen zur Fütterung unbrauchbaren, stark verschlemmten und beim Schütteln stark stäubenden Heues veranlafst zu sein, da unter den Lämmern, in deren Ställe jenes Heu nicht eingestreut worden war, kein Fall dieser Krankheit aufgetreten war.

Betreffendes Heu stammte von den an der Mulde gelegenen Wiesen, und da es Prof. Johne nicht unmöglich erschien, dafs der auf denselben abgelagerte Schlamm seinen Ursprung zum Teil in den Wäschen der Muldener Hütten bei Freiberg finden könnte, so veranlafste er die Einsendung einer Quantität des verdächtigen Heues und dessen Untersuchung auf Arsenik.

Diese letztere ergab denn auch das überraschende Resultat, dafs aus 30 g Heu deutliche Arsenspiegel im Marshschen Apparat erhalten wurden. Es unterliegt kaum einen Zweifel, dafs dieser enorm hohe Arsengehalt den auf dem Heue abgelagerten Schlammteilen entstammt, die bei Hochwasser von den Halden und Wäschen der Muldener Hütten bis weit in das Niederland geführt und dort auf den Fluren abgelagert werden. Die Entfernung von Freiberg bis Wurzen beträgt beiläufig fast 10 Meilen.

Dieser hohe Gehalt des von dem gestreuten Heu massenhaft abstäubenden Staubes an Arsen, der zum Teil von den Tieren eingeatmet wurde, erklärt genügend die so stark reizende Wirkung desselben auf die Bronchialschleimhaut und bestätigt von neuem die schon früher von Haubner, Siedamgrotzki und Johne gemachten Mitteilungen über die auf die Respirationsschleimhäute so nachteilige Einwirkung, welche das beim Fressen ebenfalls abstäubende, von Hüttenrauch befallene Futter (bes. Heu) in dem Hüttenrauchrayon in der Umgebung der Muldener Hütten besitzt. (*Pharm. Centralh.* 1887. 243.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von J. F. **Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 25. VII. Jahrgang. 25. Juni 1887.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Quantitative Bestimmung der Stärke im Papier, von G. Schumann. Nach dem Verf. ist die Diastase (Malzauszug) ein gutes Stärkelösungsmittel. 5 g Papier in einem Streifen werden behufs Entfernung von Harz und löslichen Salzen viermal mit frischem, verdünntem Alkohol je $^1/_2$ Stunde im Erlenmeyer-Kolben mit aufgesetzter langer Röhre gekocht. Der Auszug wird behufs Zurückhaltung suspendierter Fasern stets durch ein Pergamentfilterchen filtriert, worauf man den Papierstreifen und Filterinhalt bis zum konstanten Gewicht bei 100° trocknet und wägt. Sodann wird mit Malzauszug bei 65—70° digeriert, bis Stärke durch Jod nicht mehr nachweisbar ist (etwa $^1/_2$ Stunde), dann mit heifsem Wasser ausgewaschen und abermals bei 100° getrocknet und gewogen. Die Differenz gibt den Stärkegehalt.

Zur Herstellung der Diastaselösung zerstöfst man 3,5 kg frisches Grünmalz, übergiefst mit einer Mischung von 2 l Wasser und 4 l Glycerin, läfst unter bisweiligem Umrühren 8 Tage stehen, prefst aus und filtriert. Die Lösung ist sehr haltbar. 5 Tropfen derselben lösen 1 g Stärke. (*Papier-Ztg.* 1887. **12.** 389. *Chem.-Ztg.* 1887. 119.)

Russische Bakuöle und Kerosine, von J. Ilimow. Eine grofse Reihe vergleichender, vom Verf. mit gröfster Präzision ausgeführter Bestimmungen des spez. Gewichts, der Entflammungstemperatur, Lichtstärke und Schwankungen der letzteren, je nach der Dauer des Brennens u. s. w. bei verschiedenen russischen und amerikanischen Handelskerosinen, sowie bei den nach Mendelejew fabrikmäfsig aus russischer Rohnaphta hergestellten sogen. Bakuölen, erwies die Überlegenheit der letzteren in allen Punkten, abgesehen davon, dafs die Ausbeute an Bakuölen (spez. Gew. 0,820—0,900) etwa 45—50 p. z., die an Kerosinen 27—30 p. z. der Rohnaphta beträgt. Die Resultate sind in Tabellen zusammengefafst, aus welchen die Eigenschaften der Brennöle und die Abhängigkeit der Lichtintensität von verschiedenen Bedin-

gungen, wie die Konstruktion der Lampe, die Gröfse und Form des Cylinders etc. mit Deutlichkeit hervortreten. In folgendem sei eine Zusammenstellung der Haupttabellen angeführt:

Bezeichnung des Öls	Spez. Gew. bei 17,5°	Entflammungstemperatur bei 760 mm	Deutscher Rundbrenner von 10 Linien Durchmesser.		Kordigs Sonnenbrenner von 10 Linien Durchmesser.		Automatische Lampe von Kumberg ohne Cylinder.	
			Lichtstärke	Ölverbrauch pro 1 Stunde und 1 Kerze in russ. Pfd.	Lichtstärke	Ölverbrauch pro 1 Stunde und 1 Kerze in russ. Pfd.	Lichtstärke	Ölverbrauch pro 1 Stunde und 1 Kerze in russ. Pfd.
Oilfine Nobel	0,8200	32,0	9,20	0,0073	9,8	0,0083	12,4	0,0082
Kerosin Schibaew	0,8225	27,0	8,64	0,0077				
Kerosin Mirsoew	0,8125	32,0	7,85	0,0088				
Astrolin Schibaew	0,8408	57,0	8,20	0,0083				
Pyronaphta Ragosin	0,8508	73,0	7,30	0,0083				
Astr. Amerika	0,7920	41,5	6,50	0,0099				
Bakuöl II	0,8310	37,5	10,40	0,0060	10,0	0,0070	12,5	0,0076
Bakuöl III	0,8360	39,5	9,84	0,0064	10,0	0,0071	12,6	0,0077

Schwankungen der Lichtstärke in verschiedenen Lampen.

Zeit der Beobachtung	Deutscher Rundbrenner Lichtstärke		Kordigs Sonnenbrenner Lichtstärke		Kumbergs Lampe Lichtstärke	
	Oilfine Nobel	Bakuöl II	Oilfine Nobel	Bakuöl II	Oilfine Nobel	Bakuöl II
12 Uhr — M.	8,1	9,3	9,3	10,0	10,8	12,6
1 Uhr 30 M.	7,6	12,6	10,0	10,0	12,6	12,6
3 Uhr — M.	10,0	10,0	9,3	10,0	12,6	12,6
4 Uhr 30 M.	9,3	10,8	10,0	10,0	12,6	12,6
6 Uhr — M.	9,3	9,3	10,0	10,0	12,6	12,6
7 Uhr 30 M.	9,3	11,6	10,0	10,0	12,6	12,6
9 Uhr — M.	10,0	10,0	10,0	10,0	12,6	12,6
10 Uhr 30 M.	10,0	9,3	10,0	10,0	12,6	12,6

Aus den gefundenen Resultaten schliefst der Verf., dafs die Mineralöle des Handels sehr verschieden ausfallen, und dafs die Öle, welche fast gleiche spezifische Gewichte, resp. Entflammungstemperaturen haben, dennoch verschiedene Lichteffekte zu erzeugen vermögen. Die Legung einer allgemeinen Naphtaleitung über die Anhöhe von Suram hält der Verf. für solide Firmen und deren Konsumenten für nachteilig und die bezügliche Agitation von Ragosin demnach für unbe-

gründet. Somit glaubt der Verf. die Möglichkeit einer rationellen Ausbeutung der Naphtaquellen unter Gewinnung von eigenartigen russischen Brennölen zu 45—50 p. z. des Rohmaterials — sog. Bakuölen, welche die bis jetzt hergestellten russischen und amerikanischen Kerosine sogar übertreffen, bewiesen zu haben. (*Ber. d. Kais. russ. techn. Gesellsch.* 1886. **1.** 345. *Chem. Ind.* 1887. 145.)

Einige Bemerkungen über die chemische Untersuchung von Seide, von J. Persoz. Verf. bespricht zunächst die Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Beschwerung gefärbter Seide. H. Sainte-Claire-Deville schlug vor, die Menge des Seidenstoffes in der Faser aus dem Stickstoffgehalte derselben zu berechnen. Nach M. Moyret, der dies Verfahren praktisch ausbildete, werden ca. 2 g des Stoffes entfärbt, wieder getrocknet, sehr fein zerschnitten, mit Natronkalk gemengt und dann der Stickstoff nach Will und Varrentrapp bestimmt. Aus zahlreichen Analysen von roher und entschälter Seide mit 10 p. z. Wasser schloſs Moyret, daſs die Seidenfaser ca. 17,6 p. z. Stickstoff enthält. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daſs beim Zerkleinern zahlreiche Fäserchen verloren gehen. Verf. taucht daher die zu untersuchende Seide einige Augenblicke in eine mit dem 2—3fachen Volumen Wasser verdünnte konzentrierte Salzsäure, setzt sie dann einige Zeit der Luft aus und trocknet sie sodann bei 120°, worauf sie sich leicht zu einem unfühlbaren Pulver zerreiben läſst. Verf. findet annähernd 18 p. z. Stickstoff und legt diese Zahl der Berechnung zu Grunde.

Gegenwärtig wird Seide vielfach mit Zinnsalzen (besonders Zinnchlorür) beschwert, zu deren Nachweis man die Faser verascht und die Asche mittels Lötrohr untersucht. Verf. erhitzt die Seide in einem Reagierrohr einige Augenblicke mit der gerade zur völligen Auflösung genügenden Menge konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtriert, wenn die Flüssigkeit merklich getrübt ist, und leitet H_2S ein, wodurch das Zinn leicht erkannt wird.

Zur Unterscheidung der echten Maulbeerbaumseide von der wilden oder Tussahseide kocht Verf. die Faser eine Minute lang mit einer Chlorzinklösung von 45° B., welche die Maulbeerbaumseide löst, ohne die Tussahseide merklich anzugreifen. (*Monit. scientifique.* 1887. 4. Ser. **1.** 597. *Chem.-Ztg.* 1887. 119.)

Kupferreduktionsprobe zur Arsenbestimmung, von H. Carmichael. Die zu prüfende Substanz wird mit konz. Schwefelsäure digeriert, die Lösung auf ein kleines Volumen gebracht und starke Salzsäure zugesetzt. Nachdem man etwa vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure reduziert hat, erwärmt man die Lösung in einer Porzellanschale und legt einen blankpolierten, weichen Kupferstreifen von etwa 0,5 mm Dicke, 20 mm Breite und 21 mm Länge hinein, den man an einem quer auf die Länge bis auf ein kleines Stück abgetrennten und rechtwinkelig nach aufwärts gebogenen schmalen Streifen, der aus der Flüssigkeit hervorragt, hin- und herbewegt. Ein gleich

großer und aus demselben Material hergestellter Streifen, auf dem eine bestimmte Menge Arsen niedergeschlagen ist, dient zum Vergleich. Man läßt das Blech so lange in der Flüssigkeit, bis die Farbe des Musterstreifens erreicht ist, nimmt dann heraus, spült ab und trocknet; nachdem man die gleiche Säurekonzentration hergestellt hat, legt man ein neues Kupferblech ein u. s. f., bis alles Arsen gefällt ist, dessen Gesamtmenge man durch Multiplikation der Zahl angewandter Bleche mit der auf dem Vergleichsstreifen vorhandenen Menge Arsen erhält, von dem man noch den Betrag vorher in Abzug bringt, welcher der geringeren Färbung des zuletzt angebrachten Blechs entspricht, einen Betrag, den man durch einen Versuch ermittelt. (*Americ. Journ. of Science.* **32.** 129. *Chem. Ind.* 1887. 191.)

2. Nahrungs- und Genußmittel.

Ein neues Buttersurrogat, von G. Ambühl. Die Firma Joh. Martin Wizemann in Stuttgart bringt unter dem Namen feinste Pflanzenbutter ein Speisefett in den Handel, welches auf der Leipziger Kochkunstausstellung großen Anklang gefunden haben soll. Es kommt in Blechbüchsen à 0,5 Kilo in den Kleinverkauf.

Der Geschmack und die äußeren Eigenschaften verraten seine Abstammung: es ist Kokosnußbutter, mit dem bekannten Nußkernölgeschmack, hart und dabei doch leicht schmelzend. Schmelzpunkt 24—25° C., spez. Gewicht bei 100° C. (respektive 98° in St. Gallen): 0,871 oder 71 Buttergrade. Äquivalent der flüchtigen Fettsäuren in 5,0 g : 4,78 ccm Zehntelkali (nach Reichert-Meissl).

Fettgehalt	99,78
Wasser	0,20
Mineralstoffe	0,005

Das geschmolzene Fett läßt sich tief unter seinen Schmelzpunkt abkühlen, ohne zu erstarren. Flüchtige Fettsäuren ließen sich in vorliegendem Muster nur in Spuren nachweisen, obwohl Kokosfett bekanntlich leicht ranzig wird.

Der Nachweis einer Unterschiebung dieses neuen Buttersurrogats als echte Milchbutter gelingt leicht durch die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach Reichert. Statt 27 ccm, wie das Butterfett, verlangt das Kokosfett bloß 4,7 ccm Zehntelkali zur Sättigung der flüchtigen Fettsäuren in 5,0 g.

Dagegen hat das Kokosfett, abweichend von den Tierkörperfetten, von Oliven-, Rüb- und Sonnenblumenöl, ein hohes spez. Gewicht, ist schwerer als Butterfett, annähernd auf gleicher Stufe mit Sesamöl und Mohnöl. Die Methode der spezifischen Gewichtsbestimmung reicht somit nicht aus, dieses neue Buttersurrogat in Mischungen zu erkennen; gegenteils wäre es ein vorzügliches Mittel zur Verdeckung einer Mischung von Margarin und Ölen nach altem Rezept, wenn der besondere Kokosgeschmack und — die Reichertsche Methode nicht wäre. Die Identifizierung des Kokosfettes im Laboratorium geschieht un-

schwer durch Bestimmung des spez. Gewichts, des Schmelzpunktes und des Äquivalents der flüchtigen Fettsäuren. (*Pharm. Centralh.* 1887. 281.)

Über den Glyceringehalt der Weine, von MÜLLER-Thurgau. Vor wenigen Jahren noch stellte man von seiten der Chemiker an einen Naturwein die Anforderung, daſs auf 100 Gewichtsteile Alkohol annähernd 10 Gewichtsteile Glycerin kommen. Seitdem muſsten die Grenzen für die zuverlässigen Abweichungen immer weiter gezogen werden; immer aber wird noch der Beurteilung von Weinen der Satz zu Grunde gelegt, daſs der Glyceringehalt von dem Alkoholgehalte abhängig sei und auf 100 Tle. Alkohol nie weniger als 7 Tle. und nie mehr als 14,4 Tle. Glycerin kommen. Bei Untersuchungen über das Wesen der Alkoholgärung hat sich nun ergeben, daſs der Glyceringehalt von Wein, Bier und andern gegorenen Flüssigkeiten in keinem bestimmten Verhältnisse zum gebildeten Alkohol steht, sondern abhängig ist von der Lebensenergie der Hefezellen. Alle jene Umstände, welche diese steigern, veranlassen, daſs aus dem gegorenen Zucker mehr Glycerin entsteht. Zu diesen Faktoren gehören gute Ernährung mit mineralischen Stoffen, reichliche und leicht assimilierbare Stickstoffnahrung, geeignete Temperatur (15—25° C. in der gärenden Flüssigkeit), Zufuhr von Sauerstoff bei Beginn der Gärung (Lüftung), Entfernen der Kohlensäure, wiederholtes Aufrühren der Hefe, Erwärmen und Filtrieren dicker Moste vor der Gärung. Ungünstige Verhältnisse, welche die Lebensenergie der Hefezellen schwächen, veranlassen, daſs bei der Gärung verhältnismäſsig wenig Glycerin entsteht. In dieser Richtung wirken hoher Zuckergehalt der gärenden Flüssigkeit, hoher Gehalt an Wein- und Apfelsäure, Gehalt an Essigsäure und schwefliger Säure (schon verhältnismäſsig geringe Mengen der letzteren), wie sie in der Praxis unter Umständen im gärenden Most sich finden, genügen, den Glyceringehalt ganz bedeutend zu verringern, so daſs auf 100 Tle. Alkohol nur 5 Tle. Glycerin und selbst weniger kommen. Ebenso vermag ungenügende Ernährung, zu hohe und zu niedere Temperatur die Glycerinbildung zu beschränken. Genauere Angaben über diese auch in andrer Richtung interessante Beziehung zwischen der Lebensenergie der Hefezellen und der Glycerinbildung, sowie eine physiologische Erklärung derselben werden in nächster Zeit veröffentlicht werden. [Aus d. Ber. d. Kgl. Lehranstalt f. Obst- u. Weinbau i. Geisenheim.] (*Ind.-Bl.* 1887. 174.)

Wirkung der Mineralbestandteile des Wassers auf Zusammensetzung der Malzwürzen, von E. R. MORITZ. Die angestellten Versuche bezweckten, die Wirkung der im Wasser gelösten Salze auf das Verhältnis von Maltose und Dextrin in Malzwürzen klarzulegen. Tadelloses Malz wurde in gleicher Menge mit Einhaltung der gleichen Temperatur, Verzuckerungszeit und Maischflüssigkeit mit Wässern verschiedener Zusammensetzung eingemaischt. Es wurden jedesmal 2 Maischen in demselben Wasserbade angestellt, die eine mit destilliertem Wasser, die andre mit dem zu prüfenden. Lieferte die Maische

mit destilliertem Wasser Zahlen, welche von den für diese Maische ein für allemal festgestellten wesentlich abwichen, so wurde auch die zweite Maische verworfen. So glaubte Verf. eine wirklich vergleichbare Versuchsreihe zu gewinnen. In den Maischen wurde Maltose und Dextrin bestimmt und das Ergebnis verglichen mit dem durch destilliertes Wasser erhaltenen. Mit Ausnahme des burtonisierten Wassers und des aus dem New-River stammenden wurden die übrigen Wasser durch Auflösen bestimmter Salzmengen, die so gewählt wurden, wie sie im äufsersten Falle in der Praxis vorkommen können, hergestellt. Nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die Versuchsergebnisse:

Maischwasser	Maltose p. z.	Dextrin p. z.	Zusammen p. z.	Farbe der Würze
1. Destilliertes Wasser	48,96	18,01	66,97	blafs.
2. New-River Wasser, enthaltend: Kieselsäure 0,39, kohlensauren Kalk 17,04, Gips 3,17, schwefelsaure Magnesia 0,79, salpetersaure Magnesia 1,45, Chlornatrium 0,26; zusammen 23 g, 1 Salz in 1 hl Wasser	48,96	18,01	66,97	blafs.
Destilliertes Wasser, worin gelöst waren:				
3. 50,37 Kochsalz	50,18	25,77	75,97	aufserordentl. blafs.
4. 34,70 Chlorcalcium	46,68	15,10	61,78	sehr blafs.
5. 10,10 Gips	47,79	17,34	65,13	„
6. 36,34 schwefelsaure Magnesia .	47,79	17,34	65,13	„
7. 16,07 schwefelsaures Natron ..	48,96	18,01	66,97	etwas dunkler.
8. 14,80 salpetersaures Natron...	48,96	18,01	66,97	„
9. 11,27 kohlensaures Natron ...	42,71	20,45	63,16	dunkel.
10. Burtonisiertes Wasser, enthaltend: Kieselsäure und Thonerde 1,01, Chlormagnesium 1,46, Chlorcalcium 58,06, Kochsalz 37,70, Gips 15,02; zusammen 113,25	49,57	15,66	65,23	sehr blafs.

Die erhaltenen Würzen waren blank, mit Ausnahme der unter Zusatz von kohlensaurem Natron hergestellten. Destilliertes Wasser, sowie mit schwefelsaurem und salpetersaurem Natron versetzes und das Wasser aus dem New-River lieferten gleiche Würzen. Daraus folgt, dafs Kalk und die genannten Salze in den Mengen, wie sie im praktischen Betriebe vorkommen können, gleich unwirksam sind, dafs ferner Regen- und Seewasser dieselben Würzen liefern wie Flufswasser.

Wasser mit Magnesiumsulfat und Gips geben den vorigen ähnliche und untereinander gleiche Würzen, so daſs nur ein äuſserst geringer, kaum beachtenswerter Einfluſs auf die Diastase stattfindet, was bemerkenswert ist, da man in der Praxis zuweilen weiche Wasser durch Zusatz von Gips und schwefelsaurer Magnesia hart macht. Soda wirkt selbst in auſserordentlich kleiner Menge hemmend; in gröſserer Menge hebt sie die Wirkung der Diastase völlig auf und macht so das Maischen überhaupt unmöglich.

Durch Kochsalz wurde, was in hohem Grade Beachtung verdient, eine Steigerung der Extraktausbeute um 9 p. z. erzielt. MORITZ empfiehlt daher gerade einen Zusatz von 20—35 g Salz auf den Hektoliter Wasser und bei Verarbeitung von unausgewachsenem Malz oder ungemalztem Getreide 35—45 g für den Hektoliter. Das Chlorcalcium dagegen übte einen verzögernden Einfluſs aus. Die Extraktausbeute war von den 60 Proben bei chlorcalciumhaltigem Wasser bei weitem die geringste. Bemerkenswert erscheint, daſs die beiden Bestandteile des Wassers, die auf Farbe und Extraktgehalt der Würze so bedeutenden Einfluſs üben, Chlorcalcium und kohlensaures Natron, sich in kohlensauren Kalk und Chlornatrium umsetzen. (Nach d. *Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen.* 1886. 496. *Dingl. pol. Journ.* 1887. **264.** 7. 338.)

Bestimmung der Stärke in den Rohstoffen, von O. REINKE. Für die Stärkefabrikation kommt nur der wirkliche Gehalt an Stärke in Frage, so daſs man bei einem gröſseren Gehalte an Zucker diesen gesondert bestimmen muſs. Für Brauereizwecke ist dieser Zucker mit in den Stärkewert einzurechnen, eine gesonderte Bestimmung somit nicht erforderlich. Für die Spiritusindustrie ist zu berücksichtigen, daſs durch den Hochdruck vorhandener Zucker zerstört wird, während andre Stoffe in vergärbare Kohlehydrate übergehen.

Für die ersten beiden Zwecke werden 3 g der möglichst feingepulverten Probe mit 50 ccm Wasser zum Kochen erhitzt, auf 62,5° (50° R.) abgekühlt und mit 0,05 g nach LINTNER bereiteter Diastase (spirituöser 20prozentiger Auszug [1 : 3] von Grünmalz, Versetzen des Filtrats mit dem 2fachen Volumen 96prozentigem Alkohol, Trennung der ausgeschiedenen Diastase, Waschen mit Alkohol, Äther und Trocknen im Exsikkator; vgl. *Rep. anal. Ch.* 1887. 39) eine Stunde hindurch bei 62,5° verzuckert. Dann erkaltet man nach Verdünnen mit Wasser, füllt auf 250 ccm auf, filtriert, invertiert 200 ccm mit 15 ccm Salzsäure (1,125 spez. Gewicht) $2^1/_2$ Stunden lang bei Siedehitze im ERLENMEYER-Kolben mit aufgesetztem Steigrohr, neutralisiert fast völlig mit Natronlauge, füllt auf 500 ccm auf und benutzt 25 ccm zur Reduktion mit FEHLINGscher Lösung. Nach den Tabellen von ALLIHN ist aus dem reduzierten Kupfer die Dextrose zu ermitteln; 100 Dextrose = 90 Stärke.

In Ermangelung von Diastase verwendet man 10 ccm Malzauszug (100 g Grünmalz auf 500 g Wasser, kalt 6 Stunden behandelt); die in dem zugesetzten Malzauszuge enthaltene Kohlehydratmenge ist na-

türlich in Abzug zu bringen; zu dem Zwecke sind 50 ccm Malzauszug mit 150 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure wie oben zu invertieren, der erhaltene Dextrosewert ist späterhin bei der Berechnung abzuziehen.

Sollte die Probe bei mikroskopischer Prüfung unaufgeschlossene Stärke zeigen, so ist ein Kontrollversuch zu machen, indem man nach einstündiger Verzuckerung der im Metallbecher befindlichen Masse 5 ccm 1prozentige Milchsäure zusetzt, die Masse im Dampftopfe bis auf 3 Atmosphären erhitzt, nach der sofortigen Abkühlung auf 62,5° nochmals mit 0,05 g Diastase verzuckern läfst und dann wie oben verfährt.

Für Zwecke der Spiritusfabrikation werden 3 g der feingepulverten Probe mit 25 ccm 1prozentiger Milchsäure und 30 ccm Wasser angerührt, nach Verschliefsen mit Deckel im SOXHLETschen Dampftopfe[1] $2^1/_2$ Stunden auf $3^1/_2$ Atmosphären erhitzt (in Ermangelung eines Dampftopfes bedient man sich des Ölbades und der Druckflaschen von LINTNER), dann mit 50 ccm heifsem Wasser versetzt, nach dem Erkalten auf 25 ccm aufgefüllt und filtriert; 200 ccm des Filtrats werden wie oben invertiert und zur Dextrosebestimmung benutzt. Hierbei ist also keine Diastase erforderlich. Dieses Hochdruckverfahren ergibt z. B. bei Mais etwa 3 p. z. mehr Ausbeute als das erstere. Die Ausbeute in der Praxis beträgt etwa 1 p. z. weniger als das Hochdruckverfahren, also etwa 2 p. z. mehr als das erste Verfahren ohne Druck. (*Zeitschr. f. d. Chem. Ind.* 1887. 278.)

6. Physiologie.

Über die Temperatur der menschlichen Haut, von KUNKEL. In Verbindung mit KELLERMANN und WIEDEMANN hat KUNKEL die Temperatur der äufseren Bedeckungen zu ermitteln gesucht. Er bediente sich dazu eines in Petschaftform gefertigten, leicht zu handhabenden (im Original genauer beschriebenen) Neusilber-Eisen-Thermoelements. Eine Einzelbestimmung (bis zur definitiven Ruhelage der Galvanometernadel) erfordert nur 12 Sekunden. Der Apparat, wenn auch nicht ganz frei von gelegentlichen Versuchsfehlern, gibt ganz befriedigende Resultate. Es wurde bei 20—30jährigen Männern gefunden: Die Hauttemperatur des Gesichts um 31° C. (zwichen 29,5 und 32); abstehende Kopfteile, Nasenspitze, Ohrläppchen, zeigten bis herab zu 24° C., oft noch 1—2° weniger. Die Handtemperatur beträgt 27—29°. Im übrigen erweist sich die Haut da, wo Muskeln liegen, wärmer gegenüber Stellen über Knochen oder Sehnen. Die Differenz ist 1° und mehr. Muskelzusammenziehung erhöht die Hauttemperatur bis zu 0,6°. Beim Nachlassen der Kontraktion geht die geringe Temperatursteigerung nur langsam zurück. Für den Stamm wurde 30—32° gefunden, auch an Stellen, die von Kleidern bedeckt sind, für die

[1] s. *Rep.* 1887. 61.

Fufshaut 26,5—28,0°. Bei 17,5° C. Zimmertemperatur betrug die Temperatur:

auf dem Rock	22,3° C.
auf der Weste	24,2
auf dem Leinenhemd	28,2
auf der Haut	31,2

bei 19,5° Aufsentemperatur:

auf dem Kammgarnrock	25,3° C.
auf dem Leinenhemd	27,8
auf dem Wollenhemd	28,9
auf der freien Hautfläche	31,4

endlich bei 21° Zimmertemperatur über der Lebergegend:

auf der Weste	23,7° C.
auf dem Leinenhemd	27,7
auf dem Wollenhemd	27,3
auf der Haut	31,5

Am höchsten temperiert erwies sich im allgemeinen das kräftige Alter. Ein 2jähriges Kind zeigte eine Hauttemperatur von 25—28° (an leicht bekleideten Stellen von 26—27), bei zwei 14jährigen Knaben wurden 27—29° gefunden. (*Sitzungsber. d. phys.-mediz. Ges. z. Würzburg.* 1886. 79. *Naturf.* 1887. 195.)

7. Agrikulturchemie.

Vereinfachungen bei der organischen Elementaranalyse des Bodens, von G. Gustavson. Die sehr bequeme Methode von Knop zur Bestimmung des Humusgehalts des Bodens durch Oxydation mittels Chromsäure gibt bekanntlich nach den Untersuchungen von Warington, Peake und Loges zu niedrige Resultate. In einzelnen Fällen kann sich sogar etwa 1/4 des Gesamtkohlenstoffgehalts des Humus der Bestimmung entziehen. Da andre Oxydationsmittel kein besseres Resultat ergeben, so bleibt eigentlich nur die organische Elementaranalyse übrig. Dieselbe erfordert aber einige in den meisten agrikulturchemischen Laboratorien fehlende Vorrichtungen, und so kommt es, dafs immer noch in der Regel aus Bequemlichkeitsrücksichten nach der ungenauen Knopschen Methode gearbeitet wird. Der Verf. führt die Verbrennung im Sauerstoff- oder auch Luftstrome aus, und zwar in einem etwa 50 cm langen Verbrennungsrohr, welches vorn mit einer zwischen 2 Asbestpfropfen befindlichen 10 cm langen Schicht von körnigem (noch besser schuppenförmigem) Kupferoxyd beschickt ist. Der die Kupferoxydschicht enthaltende Teil des Rohrs wird mit einer oder zwei Lagen Kupferdrahtnetz umwickelt; der übrige Teil enthält nur eine rinnenförmige Drahtnetzunterlage. Das Rohr samt dem Drahtnetz wird im hinteren Teile in einem Stativ horizontal befestigt und vorne zweckmäfsig unterstützt. Zur Verbrennung sind 2 Berzeliuslampen

oder 2 kräftige Gasbrenner nötig. Den ausgezogenen vorderen Teil des Rohres verbindet man mittels Gummischlauch mit einem kugelförmig aufgeblasenen Röhrchen, um den gröfsten Teil des gebildeten Wassers zu kondensieren, dann, zur Absorption von Stickoxyden, mit einem mit konz. Schwefelsäure gefüllten GEISLERschen Apparat, schliefslich mit 2 gewogenen Natronkalkröhren. Das mit 2—5 g lufttrockner Substanz beschickte Platinschiffchen wird dicht an die Kupferoxydschicht geschoben. Mit einem Brenner erhitzt man das Kupferoxyd zum Glühen, durch zweckmäfsiges Hin- und Herschieben des zweiten leitet man den Gang der eigentlichen Verbrennung, wobei im Anfange Vorsicht geboten ist. Steht Sauerstoff zur Verfügung, so ist die Operation in einer Stunde leicht auszuführen, bei Anwendung eines Luftstromes in ca. 1½ Stunden. Das einmal hergestellte Rohr kann zu etwa 40 Bestimmungen dienen. Als Beleganalysen führt der Verf. 2 sehr gut stimmende Kohlenstoffbestimmungen in reinem Zucker, dann eine stattliche Reihe von Bodenanalysen an. Die parallel geführten Bestimmungen nach KNOP und WOLF ergaben stets beträchtlich niedrigere Resultate. Mehrere vom Verf. ausgeführte Bestimmungen des Kohlensäuregehalts des Bodens vor und nach der Verbrennung, sowie das Glühen von reinem, kohlensaurem Kalk unter denselben Bedingungen ergaben übereinstimmend, dafs die im Boden präexistierenden Karbonate bei dieser Methode nicht zerlegt werden, so dafs die bei Anwendung der KNOPschen Methode vorhergehende Behandlung des Bodens mit Säure wegfallen kann. Zur Kontrolle wurden einige Bodensorten mit Säure ausgezogen, dann verbrannt; sie ergaben in der That denselben Humusgehalt, wie die entsprechenden nicht mit Säure ausgezogenen Proben. (*Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch.* 1886. 1. 416. *Chem. Ind.* 1887. 193.)

9. Physikalisches.

Zur Dampfdichtebestimmung, von C. SCHALL. Zur Bestimmung der Dampfdichte läfst sich das bekannte JOLLYsche Luftthermometer derartig modifizieren, dafs damit sehr befriedigende Resultate gewonnen werden.

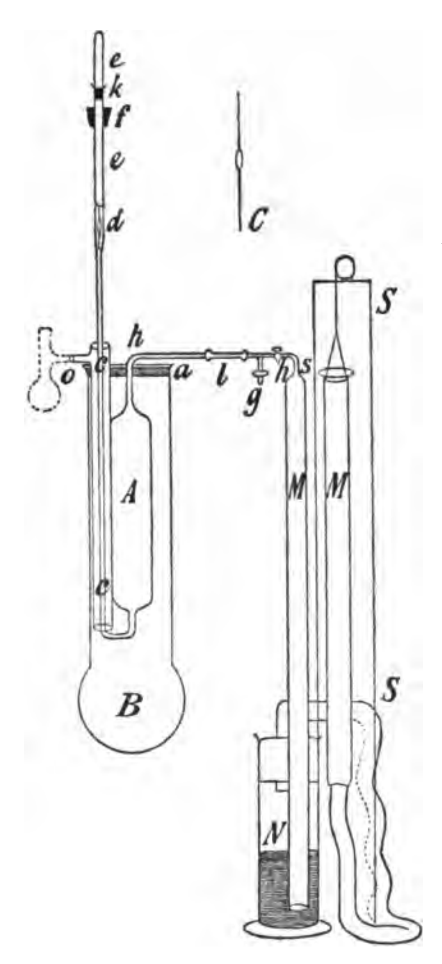
Die Formel zur Berechnung der Dampfdichte ist dann:

$$D = \frac{s\,(1 + a\,t)\,(B + h)\,(B\,V - h'v)}{V\,(V + v)\,B^2\,(h' - h)} \cdot \frac{760}{g} \quad \ldots\ldots \text{(I)}.$$

Hierin bedeutet s das Gewicht der Substanz, t die Zimmertemperatur, B der anfängliche Druck im Apparat, B + h der Druck nach Erhitzung, B + h′ nach Erhitzung und Verdampfung der Substanz. V ist das Volumen des Gefäfses, v das der mit dem Manometer verbundenen Kapillare. Kann man letzteres gegen ersteres vernachlässigen, so erhält man:

$$D = \frac{s\,(1 + a\,t)\,(B + h)}{B\,(h' - h)\,[1 + (\gamma - \beta)\,t]} \cdot \frac{760}{V\,.\,g} \quad \ldots\ldots \text{(II)}.$$

Es ist γ der Ausdehnungskoëffizient der Manometerflüssigkeit, β der des Maſsstabes. Die gemessenen Höhen sind in (I) erst nach bekannter Reduktion, in (II) ohne weiteres einzusetzen. Ferner bedeutet, wie leicht zu ersehen, g das Gewicht eines ccm Luft bei 0° und 760 mm Barometerstand. Die Temperatur braucht nicht bekannt zu sein. Der Genauigkeit halber mag auch noch die Berücksichtigung des Volumens der eingebrachten Substanz s erwähnt werden. Dieselbe



bewirkt mit dem etwa einschlieſsenden Gefäſs eine Verkleinerung von V. Man muſs daher statt dieser Gröſse V — v″ einführen, wobei v″ gleich dem Rauminhalt der Substanz + Gefäſs ist. Durch experimentelle Anordnung läſst sich diese Operation umgehen.

Die beigegebene Figur diene zur Veranschaulichung der Modifikation.

A ist das Gefäſs, dessen Inhalt = V. Man bestimmt denselben

ein- für allemal durch Auswägen oder auf irgend eine andre Weise, und zwar für die Grenzen von *d*—*a*. Bis *d* reicht der Glasstab *ee*, der genau in die umgebende Röhre hineinpaſst, welche oben bei *k* ausgeweitet und durch einen über *e* geschobenen, zur Vorsicht etwas eingefetteten, Kautschukring ganz luftdicht verschlossen ist. Bei *d* befindet sich die Substanz. Ist sie im flüssigen Aggregatzustande, so wird ein dünnwandiges Gefäſs von der beistehenden Form (*C* auf der Figur) möglichst vollständig mit ihr gefüllt und zugeschmolzen, ist ihre Tension bei gewöhnlicher Temperatur und niederem Druck = 0 anzusehen, so können auch Fläschchen mit Glasstopfen verwendet werden. Von *d* aus geht die 2,5 mm im Durchmesser haltende Röhre *cc* zur Verbindung mit *A*. Über dieselbe ist ein weiteres, oben und unten offenes Glasrohr mit einer seitlich angebrachten Mündung *o* geschoben. Dasselbe geht durch eine Öffnung des scheibenförmigen Verschlusses *a* aus Asbestpappe, den man sich leicht mit dem Federmesser, eventuell unter Zuhilfenahme des Zirkels, zurechtschneidet.

Dieser Pfropfen verschlieſst den Heizmantel mit Kolben *B* und gibt zugleich dem Gefäſs *A* Halt. Dasselbe ist bei *l* durch ein Stück Kautschukschlauch (beide Röhrenenden müssen zusammenstoſsen) mit dem Manometer verbunden. Dieses mündet in eine nicht zu enge Röhre (der schnellen Druckausgleichung zwischen *M* und *A* halber) gegenüber *A* aus, welche mit den 2 wohl eingefetteten Glashähnen *g* und *h* versehen wurde. Das Manometer kann in seiner einfachsten Gestalt als 2, durch Kautschukschlauch verbundene, möglichst gleich weite Röhren angewandt werden. Bei *s* ist entweder eine Platinspitze eingeschmolzen, oder man befestigt hinter dem Rohr ein kleines Spiegelstückchen, dessen Belegung in der Mitte weggenommen und durch eine feine Marke (mit Glaserdiamant oder Tusche) ersetzt ist, oder man läſst die Belegung und stellt das Spiegelbild der Meniskuskuppe ein. Das Lumen der Röhrenverbindung von *h* bis *s* kann man durch Einschieben kleiner Glasstäbchen passend verengern. — Das Verfahren zur Dichtebestimmung ist nun folgendes: Man öffnet den Hahn *g* und verbindet mit einer Wasserluftpumpe, vermittelst welcher man, nachdem bei *k* ein Chlorcalciumrohr aufgesetzt ist, die feuchte Luft schnell durch trockene ersetzt, dann führt man sofort die abgewogene Substanz bei *d* ein und verschlieſst bei *e*. Sobald dies geschehen, steigt das Quecksilber in *M* und man stellt es bei *s* mit Hilfe des Nebenrohres *M* auf die Marke ein. Aus pulverförmigen Substanzen wird durch Druckverminderung auch die adhärierende Luft möglichst entfernt. Die Differenz der Quecksilberhöhen, vom augenblicklichen Barometerstand abgezogen, gibt den Druck *B*, der im Apparat herrscht. Man überzeugt sich durch den festen Stand des Quecksilbers bei *s* von allerseits gutem Verschluſs (Hähne und Kautschukverschluſs bei *k* gut einzufetten) und erhitzt nun *A* vermittelst der Heizflüssigkeit in *B*, indem man durch Heben des Nebenrohres, ganz wie beim Luftthermometer, das Sinken des Quecksilbers bei *s* verhindert. Schlieſslich behauptet dasselbe eine neue feste Einstellung mit nur unmerklichen Schwankungen. Miſst man jetzt die Differenz der Höhen und zieht vom

Barometerstand ab, so erhält man den neuen Druck = B + h (Formel I). Eine feste Skala läfst natürlich durch Addition der Hebung des Nebenrohrs zu B sofort dasselbe finden. Nunmehr hebt man Rohr c aus dem Heizmantel heraus und prefst den Kork f in die obere Öffnung desselben. (Vorher erwärmt man über d bei e zweckmäfsig etwas mit der Flamme.) Das Rohr c ist erhitzt und wirkt deshalb als Kamin, so dafs es sehr bald mit Wasserdämpfen gefüllt ist. Bei andern Dämpfen ist bei o ein kleines Gefäfs mit Heizflüssigkeit angeschmolzen, eventuell der Kork bei f durch einen Asbestpfropfen ersetzt. Die Substanz verdampft nun, und sobald das Quecksilber bei s keine Tendenz zum Sinken mehr zeigt, schliefst man den Hahn h und öffnet bei k, worauf man daselbst mit der Wasserluftpumpe verbindet, während man bei g ein Chlorcalciumrohr vorlegt. Es gelingt in den bis jetzt beobachteten Fällen, den noch heifsen Apparat sofort zu einer zweiten Bestimmung verwendbar zu machen. Während des Trocknens hat man den durch Schlufs von h fixierten Quecksilberstand benutzend h′— h gemessen. Von letzterem Werte mufs man den kleinen Betrag der Volumenausdehnung des Rohrteils von c—f abziehen. Denselben bestimmt man, falls er merkbar, ein- für allemal, indem man den Apparat mit einem leeren, verschlossenen Fläschchen beschickt, wobei auch v″ eliminiert wird. Bei welchem Druck man arbeitet, stets mufs, wie bekannt, das Verhältnis von B + h kleiner (besser fast gleich) als 1 + a (T — t) sein, nie gröfser. Die Beachtung dieses Umstandes dient als Kontrolle, dafs bei dem Apparat alles in Ordnung. (*Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.* 1887. 1435.)

Kleine Mitteilungen.

Zur Konservierung von Eisenaltertümern, von TH. SALZER. Es ist eine den Altertumsforschern bekannte Erscheinung, dafs die Eisenaltertümer in Museen sehr leicht weiter rosten, besonders wenn die Aufbewahrungsräume nicht stets gleichmäfsig durchwärmt sind; es ist auch bekannt, dafs die seither angewendeten Erhaltungsmittel (Überziehen mit Lack etc.) häufig erfolglos waren. Vor nicht langer Zeit hat E. KRAUSE die Ursache dieser Erscheinung erkannt; er hat gezeigt, dafs die auf der Eisenoberfläche bemerkbaren braunen Tröpfchen, die sogen. Dunstperlen, aus Eisenchlörür und Chlorid bestehen, voraussichtlich gebildet durch Umsetzung andrer aus dem Boden aufgenommener Chloride.[1] KRAUSE hat deshalb vorgeschlagen, die eisernen Gegenstände zuerst durch Behandlung mit Wasser vom Eisenchlorid zu befreien und dann mit Lack oder Leim etc. zu überziehen. Dieser Vorschlag ist gewifs folgerichtig; Verf. möchte ihn nur nach einer Richtung hin erweitert sehen. Nach seinen Untersuchungen ist nämlich ein solches Stück Eisen, welches längere Zeit im Boden gelegen, ganz durchtränkt von Erdsalzen und hält dieselben mit grofser Zähigkeit zurück. Bei den ihm zu Gebote stehenden Stücken war nicht allein Eisen, Chlor und Schwefelsäure (welche KRAUSE gefunden), sondern auch Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Ammoniak, Salpetersäure, Phosphorsäure, organische Säuren nachweisbar. Besonders bemerkenswert dürfte aber sein, dafs man bei dem Versuche, das Eisen von den löslichen Stoffen durch Behandlung mit Wasser zu befreien, ähnlichen Schwierigkeiten begegnet wie bei dem Erschöpfen der Ackererde. Eine Schwertspitze von 10 qcm Gröfse gab nach 4maliger (je 1tägiger) Digestion mit Wasser kein lösliches Eisensalz mehr ab; die Schwefelsäurereaktion verschwand erst nach 10maligem Ausziehen, aber die Reaktionen auf Calcium und Chlor blieben

[1] *Sitzungsber. d. Berl. Ges. f. Anthropologie etc.*, v. 11. Nov. 1882, u. der *Ztschr. f. Ethnologie.* 14. 583.

selbst nach 15maligem Ausziehen nicht aus. Da nun das Chlorcalcium mit noch gröſserer Begierde als das Eisenchlorid die Feuchtigkeit anzieht, dürfte es häufig der gefährlichste Feind unsrer Eisenaltertümer sein. Eine vollständige Entfernung desselben durch Auslaugen mit Wasser ist offenbar unmöglich; auſserdem leiden dabei die Sachen sehr infolge weiterschreitender Oxydation. Verf. hat deshalb den Versuch gemacht, durch mehrmalige Digestion mit Weingeist den gröſsten Teil des Eisen- und Calciumchlorides zu entfernen und dann in flüssigem Paraffin zu kochen und hofft, nach Jahresfrist darüber berichten zu können, daſs dieses Verfahren den gewünschten Erfolg hat. (*Chem. Ztg.* 1887. 574.)

Zum Artikel Kunstwein. Wie nötig ein vollständiges Verbot der Weinfabrikation und die Freigabe rationeller Weinverbesserungsmethoden ohne Deklarationspflicht beim Betriebe an dem Konsum ist, wenn der kleine Rebmann nicht ganz ruiniert werden soll, zeigen die Klagen, welche in der Lokalpresse wegen der immer zunehmenden Weinfabrikation mit Rosinen laut werden. Im *Landwirtschaftlichen Wochenblatte*, sowie in vielen andern Zeitungen sind stets Inserate folgenden Inhalts:

„Anleitung zur Herstellung eines gesunden und guten Weines nur mit Korinten oder Rosinen erteilt und liefert den Zentner — was für 300 Liter genügt — à 30 M.

Für sichern und befriedigenden Erfolg garantiert N. N.“

„Weinverkauf aus Weintrauben-Korinten — besser als der geringe letztjährige Kaiserstuhler, auf alle Fälle süſser, der Liter à 12, 15 und 18 Pf. bei Abnahme von 30 Liter bei N. N.“

Im verflossenen Jahre war der Höchstertrag eines Badischen Morgens = 36 Are Reben 600 Liter; wenn nun der Rebmann seinen mit groſser Mühe und Sorgen gezogenen Naturwein, der nach Anpreisung der Weinfabrikanten geringer als sein Fabrikat ist, allenfalls zum gleichen Preise wie den Kunstwein verkaufen muſs, so würde er aus dem letztjährigen Ertrage nicht den Rebbaulohn erzielen. Letzterer beträgt mindestens pro Morgen 120 M., ab Erlös für 600 Liter à 15 Pf. = 90 M., somit weniger 30 M. Es ist deshalb nicht zu wundern, wenn die Stimmen für gänzliches Verbot der Weinfabrikation immer lauter werden. (*Deutsche Weinztg.* 1887. 205.)

Der Spirituszusatz zum Weine war Gegenstand eines sehr langen Gutachtens, welches Riche der Pariser Akademie erstattete und worin er schlieſslich einen solchen Zusatz als sehr nützlich für die Konservierung mancher leichter, saurer, zur Zersetzung neigender Weine erklärt. Die Akademie gab daraufhin folgende Resolution ab:

1. Der Alkoholzusatz soll niemals 2 p. z. übersteigen.
2. Der bisher unter dem Namen „vinage“ übliche stärkere Weingeistzusatz ist nicht allein durch die Alkoholmenge an und für sich, sondern auch dadurch bedenklich, daſs er der als „mouillage“ bezeichneten Streckung der Weine Vorschub leistet.
3. Da eine Beimengung von höheren Alkoholen, Fuselölen, gesundheitsgefährlich ist, so muſs der dem Wein zugesetzte, sowie der in der Branntwein- und Likörfabrikation verwendete Weingeist durchaus rein sein.
4. Endlich wird noch der Regierung eine Verminderung der Schanklokale, sowie strenge Handhabung der Gesetze gegen die Trunksucht dringend ans Herz gelegt. (*Arch. d. Pharm.* 1887. **225.** 413.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von J. F. **Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 26. VII. Jahrgang. 2. Juli 1887.

Original-Abhandlungen.

Die Adamssche Milchfettbestimmungsmethode im Vergleich mit der Soxhletschen aräometrischen.

Unter den Methoden, welche in Deutschland am meisten eingebürgert sind und welche von den Milchinteressenten bei schiedsrichterlichen Entscheidungen als maßgebend verlangt und anerkannt werden, steht seit etwa 2 Jahren die SOXHLETsche aräometrische oben an.

Sie verdient dies wegen der übereinstimmenden Resultate, welche verschiedene Beobachter bei gewissenhafter Arbeit mit ihr erhalten und der verhältnismäßig kurzen Zeitdauer, welche ihre Ausführung erfordert.

Nach den vielen Erfahrungen, welche ich mit dieser Methode gemacht habe, und den vergleichenden Bestimmungen mit der ADAMSschen, muß ich jedoch entschieden bezweifeln, daß die nach SOXHLET gefundenen Zahlen eine absolute Richtigkeit haben und den ganzen Fettgehalt angeben, welcher in einer Milch vorhanden ist.

Die nach SOXHLET gefundenen Zahlen sind deshalb stets übereinstimmend, weil sie nach derselben Tabelle abgelesen werden; ob, oder in wie weit aber diese Tabelle selbst richtig ist, wurde bislang noch nicht erörtert. Es liegt auf der Hand, daß eine derartige Erörterung durchaus nicht einfach ist, da sie die Beantwortung einer großen Menge von Vorfragen erfordert, welche wiederum nur durch zeitraubende mannigfache Versuche gelöst werden können.

Die wichtigsten dieser Vorfragen sind folgende:

1. Wie hoch ist das spez. Gewicht des reinen Schwefeläthers?

2. Wie viel Wasser ist derselbe fähig bei verschiedenen Temperaturen, und speziell bei 17,5° C. aufzunehmen, und welches Gewicht erhält er bei der Sättigung?

3. Wie verhält sich Äther bezüglich seines Wassergehalts[1], wenn er Fett aufnimmt?

---

[1] Auf Zusatz von Fett zu wasserhaltigem Äther wird bekanntlich eine entsprechende Menge Wasser ausgeschieden.

4. Welche Veränderungen in der Ausdehnung finden beim Vermischen von bestimmten Gewichtsteilen Fett mit bestimmten Raumteilen wassergesättigtem Äther statt, und welches spezifische Gewicht haben Mischungen von Äther, Wasser und Fett in wechselnden Verhältnissen?

5. Was versteht man unter dem Äther des Handels und bis zu welchem Grade enthält derselbe fremde Stoffe?

6. Wie reinigt man den meistens mit Äthylalkohol verunreinigten Äther des Handels?

7. Welche Veränderungen erleidet das Fett beim Trocknen bezüglich seiner Angreifbarkeit durch Äther? (a. feinverteilt, b. grob mit Sand vermischt.)

Die letztere Frage ist deshalb von grofser Bedeutung, weil die Soxhletsche Tabelle nach vergleichenden Analysen angefertigt zu sein scheint und nicht das in der betreffenden wässerigen Ätherlösung befindliche Fett, sondern das durch Analyse derselben Milch mittels Trocknen, Pulvern und Ausziehen erhaltene Fett zum Ausgangspunkt für Anfertigung der Tabelle gedient zu haben scheint.

Der Ausarbeitung dieser verschiedenen Fragen habe ich mich seit mehreren Monaten unterzogen und werde die erhaltenen Resultate nach und nach veröffentlichen, in der Hoffnung, dafs diese Zeilen auch andern mit Milch beschäftigten Chemikern Anregung geben, diesen Fragen näher zu treten.

Namentlich würde ich es für erwünscht halten, wenn die Adamssche Methode[2] auch von andrer Seite in Deutschland Beachtung erführe, und die Deutschen Chemiker endlich aufhörten, diese wirklich vorzügliche Fettbestimmungsmethode einfach zu ignorieren.

Nach den zahlreichen Analysen, welche mit den Adamsschen Papierstreifen in meinem Laboratorium durch meine Mitarbeiter und durch mich selbst gemacht sind, kann auch heute die grofse Genauigkeit der Resultate nur von neuem bestätigt und hervorgehoben werden.

Eine kleine Modifikation habe ich übrigens bei der Methode zu erwähnen.

Der Papierstreifen (63 mm breit, 577 mm lang) wird nach dem Aufrollen in 2 Ringe aus Platindraht geschoben, welche ungefähr einen Durchmesser von 35 mm haben, und bleibt in dieser Spannung bis zum Ende der Operation. Er erhält dadurch Spielraum genug, um das Aufsaugen der Milch, die feine Verteilung der Milchfetttröpfchen und das Ausziehen durch Äther bequem zu gestatten. Die Platinringe bieten aber an der Stelle, wo dieselben zusammengewunden sind, eine erwünschte Handhabe für die Pinzette, so dafs jede Berührung der Spiralen mit der Hand unnötig wird.

Auf das Papier kommt es allerdings sehr an. Durch die Freundlichkeit des Kollegen Adams-Maidstone habe ich eine vorzügliche Bezugsquelle erhalten:

---

[2] *Rep. anal. Chem.* 1885. 131 und *Rep. anal. Chem.* 1886. 411.

WILLIAM S. VIVISH in Maidstone, King Street 28, liefert 3360 Streifen für 32 Schilling, so dafs ein Streifen sich auf weniger als 1 Pf. stellt.

In England ist das Papier in den Engroshandlungen unter dem Namen:

White Demy Blotting Paper, 38 plat, **mill 428**,

überall käuflich. Jeder Bogen liefert 7 Streifen. Es ist unumgänglich notwendig, die Papierspiralen vor der ersten Wägung mit Äther auszuziehen. Der aus dem Papier erhaltene Ätherauszug besteht nicht allein aus Fett, sondern auch aus kleinen Mengen andrer noch nicht näher untersuchter Stoffe.

Das mittels des entfetteten Papiers gewonnene Fett habe ich von einer gröfseren Menge von Analysen gesammelt und genau untersucht; es enthielt keine fremden Stoffe sondern nur reines Butterfett.

Wie ich bereits früher durch BAERTLING[3] mitteilen liefs, erhält man nach der ADAMSschen Methode etwa 0,2—0,3 p. z. mehr Fett, als nach der SOXHLETschen aräometrischen.

Ich kann diese Resultate heute — nach fast 2jähriger Anwendung der ADAMSschen Papierstreifen — nur von neuem bestätigen und glaube den Grund für diese Abweichung in folgenden Ursachen gefunden zu haben.

Das Fett der Kuhmilch erleidet beim Trocknen eine mehr oder weniger weitgehende Veränderung; je feiner die Milch verteilt ist, desto geringer ist diese Veränderung, je weniger man für die Verteilung Sorge trägt, desto erheblicher fällt dieselbe ins Gewicht. Bei der Papiermethode ist aber die Verteilung der Fetttröpfchen geradezu ideal und eine Zersetzung beim Trocknen so gut wie ausgeschlossen.

Das Ausziehen von getrockneter Milch, welche gar keine oder nur eine verhältnismäfsig geringe Menge Sand, Marmor etc. beim Trockenprozefs erhalten hat, läfst sich mit Ätherextraktionsapparaten selbst in mehreren Wochen noch nicht vollkommen erreichen.

Milch, welche durch entfettetes Papier aufgezogen und bei 100° C. getrocknet ist, läfst sich durch Äther in weniger als 3 Stunden vollkommen von Fett befreien. Das gewonnene Fett ist frei von Mineralstoffen, Proteïnen, Zucker oder ähnlichen hierbei in Frage kommenden Substanzen.

Die SOXHLETsche Tabelle gibt stets niedrigere Zahlen, als die, welche mit der ADAMSschen Papiermethode gefunden werden. Eine Revision dieser Tabelle ist daher unbedingt erforderlich. Die Differenzen zwischen thatsächlich vorhandenem Fett und demjenigen, welches bei Anwendung der SOXHLETschen Tabelle gefunden wird, fallen namentlich bei hohem Fettgehalt ins Gewicht (über 4 p. z.), aber auch bei niedrigem Fettgehalt einer Milch betragen sie 0,1—0,2 p. z.

Hannover, Juni 1887. J. SKALWEIT.

---

[3] *Rep. anal. Chem.* 1886. 411 ff.

Neues aus der Litteratur.

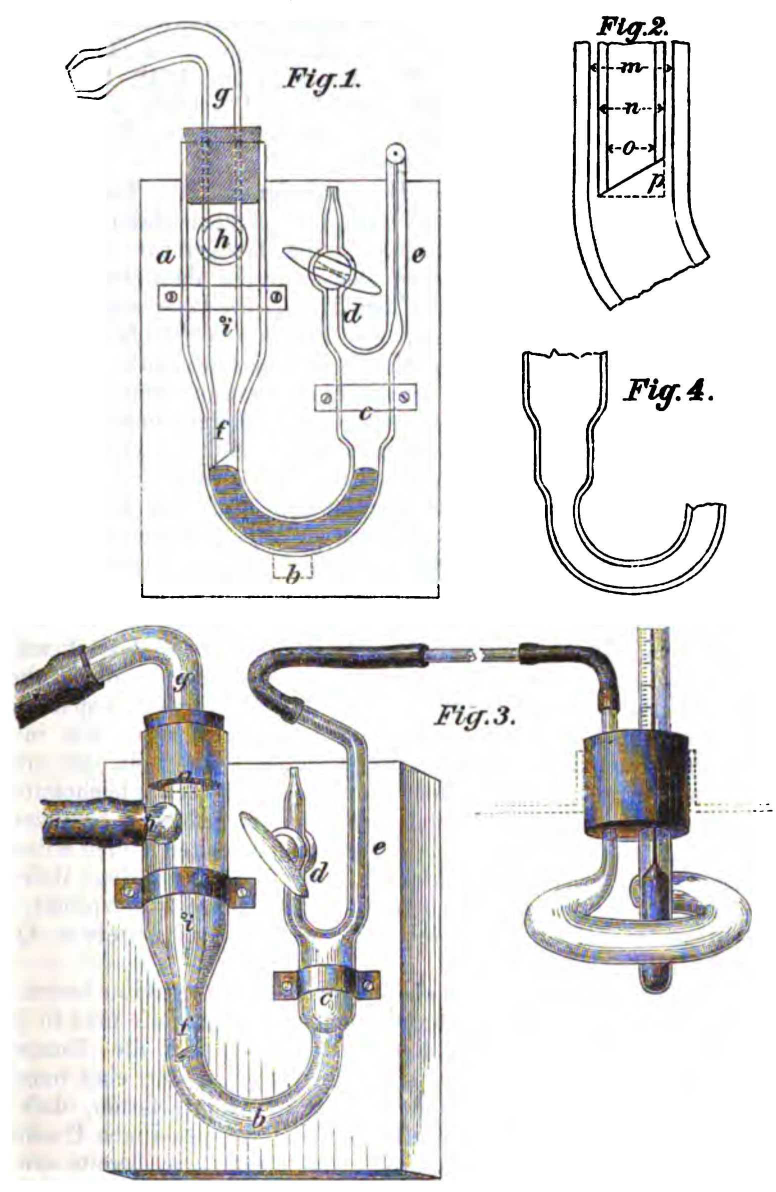
1. Allgemeine technische Analyse.

Über einen praktischen Thermoregulator, von L. Rügheimer. Der Apparat besteht aus einer dickwandigen Glasröhre *a* (Fig. 1 und 3), an welche seitlich ein Rohr *h* angesetzt ist, und an welche sich unten eine engere U-förmige Röhre *b* anschliefst, die ihrerseits sich bei *c* zu einem kleinen Gefäfs erweitert. Das letztere trägt eine Röhre mit einfach durchbohrtem Hahn *d* und eine dickwandige, enge, oben knieförmig umgebogene Röhre *e*. In *a* ist mittels eines durchbohrten Stopfens die Röhre *g* befestigt, welche unten in das schief abgeschnittene, engere Stück *f* fortsetzt und aufserdem mit einem Loch *i* versehen ist. Das Rohr *f* berührt mit seiner Spitze das Niveau einer kleinen Menge Quecksilber, das sich in *b* befindet.

Beim Gebrauch steht *g* mit dem Gashahn, *h* mit der Heizvorrichtung und *e* mit Hilfe eines guten, dickwandigen, engen Kautschukschlauches mit einem in dem Heizapparat (Luftbad u. s. w.) befindlichen Luftreservoir in Verbindung. Wird der Gashahn geöffnet, so streicht das Gas durch *g* und *f* in den zwischen *f* und *b* freibleibenden Raum, von da durch *a* und gelangt durch die Röhre *h* zu den Flammen. Diesen Weg wird es ungehindert nehmen können, so lange der Hahn *d* offen bleibt. Wird dieser jedoch geschlossen, so wird bei einer Steigerung der Temperatur durch die Ausdehnung der Luft im Luftreservoir die Quecksilbersäule gegen *f* gehoben und infolge dessen durch teilweisen Verschlufs der Ausflufsöffnung der Röhre *f* der Gaszuflufs zu den Flammen vermindert. Bei einem nachherigen Fallen der Temperatur wird die Quecksilbersäule sich senken, die Ausflufsöffnung der Röhre *f* und hierdurch der Gaszuflufs zu den Flammen vergröfsern. Bei vollständigem Verschlufs der Ausflufsöffnung des Rohres *f* kann durch das Loch *i* noch eine hinreichende Menge Gas strömen, um die Flammen in Brand zu erhalten.

Um die Art und Weise des Gebrauches des Regulators darzulegen, sei eine Einstellung einer bestimmten Temperatur des Luftbades mit dem Apparat von den genannten Dimensionen beschrieben. Es ist klar, dafs, wenn man bereits weit unterhalb der Höhe, die erreicht werden soll, die Temperatur nur sehr langsam steigen läfst, damit die Ungleichheiten derselben innerhalb des Bades während des Anwärmens nur sehr gering bleiben, man durch Abdrehen des Hahnes *d* die Temperatur an einem bestimmten Punkte wird erhalten können. Indessen sorgt man besser für den Ausgleich der Temperaturen innerhalb des Bades mit Hilfe des Regulators. Man dreht je nach den Umständen kürzere oder längere Zeit, bevor die gewünschte Höhe erreicht ist, den Hahn *d* ab. Dann steigt die Temperatur noch ziemlich stark, um schliefslich konstant zu bleiben oder auch wieder zu fallen. Ist das der Fall, so haben sich die verschiedenen Temperaturen innerhalb des Luftbades ausgeglichen, und man kann durch Öffnen des Hahnes *d*

und sofortiges Wiederschliefsen die Temperatur des Luftbades innerhalb weniger Grade langsam steigen lassen. So wurde, um einen bestimmten Fall anzuführen, beabsichtigt, das oben erwähnte Luftbad zum Erhitzen



zugeschmolzener Röhren auf 160—161⁰ zu erwärmen. Der Gashahn wurde vollständig geöffnet und das Bad so rasch als möglich erhitzt, bis das in demselben befindliche Thermometer 150⁰ zeigte. Hierauf

wurde der Hahn *d* geschlossen. Die Temperatur stieg noch bis auf 157°, um dann zu fallen. Es wurde nun der Hahn *d* geöffnet und sofort wieder geschlossen. Die Temperatur stieg auf 161,5°, um kurze Zeit darauf auf 160° zu fallen. Die dann gelegentlich innerhalb verschiedener Zeitintervalle angestellten Ablesungen des Thermometers während einer Zeit von etwa 6 Stunden ergaben: 161°, 161°, 161,5°, 161,5°, 161°, 161°, 161°, 161°, 160,5°, 161°, 161°, 160,5°, 161°. Verf. gibt diese Zahlen, um zu zeigen, daſs der Apparat die Temperatur hinreichend konstant zu erhalten vermag.

Ist infolge ungenügender Beaufsichtigung die Temperatur zu Anfang zu hoch gestiegen, so hat man bei offenem Hahn *d* den Gashahn zu schlieſsen und abzuwarten, bis die Temperatur unterhalb der Höhe gefallen ist, die man zu erreichen wünscht, dann entzündet man die Flamme wieder und schlieſst den Hahn *d*. Überhaupt ist darauf zu achten, daſs man, bevor man die Flamme verlöschen läſst, den Hahn *d* öffnet, da sonst beim Erkalten das Quecksilber gegen das Luftreservoir hin zurücksteigt. Damit übrigens, auch wenn das zufällig unterlassen worden oder eine sonstige unvorhergesehene starke Abkühlung des Luftreservoirs bei geschlossenem Hahn *d* eingetreten sein sollte, das Quecksilber nicht in das Luftgefäſs dringe, ist das Gefäſs *c* am Apparat angebracht, welches hinreichend groſs ist, um die kleine Menge Quecksilber, welche der Apparat enthält, aufnehmen zu können.

Da die Empfindlichkeit des Apparats ganz von dem Verhältnis der Gröſse des Luftgefäſses zur Weite der Röhren *b* und *f* abhängt, die Gröſse des Luftgefäſses aber, wenn die Empfindlichkeit sich gleich bleiben soll, bei einem Weiterwerden der Röhren *b* und *f* stark wachsen muſs, so wird man diese Röhren so eng wählen, als es die Höhe der Temperatur gestattet, die man in dem zu erhitzenden Apparat überhaupt zu erreichen wünscht, um auch das Luftreservoir, das in dem Heizapparat einen Teil des Raumes wegnimmt, so klein als möglich wählen zu können. Um denselben Apparat bei gleichbleibender Empfindlichkeit mit verschieden groſsen Luftgefäſsen benutzen zu können, kann man die Röhre *b* aus verschieden weiten Teilen anfertigen lassen, wie es in Fig. 4 angedeutet ist. Man hat verschiedene Röhren *g*, deren Ende *f* den verschiedenen Weiten der Röhre *b* entspricht. Will man ein andres Rohr *g* in Gebrauch nehmen, so ist etwas Quecksilber aus- resp. zuzugieſsen.

Die Vorteile, welche der eben beschriebene Regulator bietet, sind, daſs man ihn bei jeder Temperatur anwenden kann, daſs man in jedem beliebigen Moment durch Schlieſsen des Hahnes *d* die Temperatur konstant zu erhalten imstande ist, falls man nur für eine möglichst gleichmäſsige Erhitzung des Heizraums Sorge trägt, ferner, daſs man dem im Heizraum befindlichen Luftgefäſs eine den jeweiligen Umständen entsprechende Form geben kann. So hat Verf., wie bereits erwähnt, als Luftreservoir in einem Luftbad zum Erhitzen zugeschmolzener Glasröhren ein cylindrisches, aus einer weiten Glasröhre hergestelltes Gefäſs gewählt; bei gewöhnlichen Ölbädern (Gefäſs mit Öl) senkt R. in das Öl eine an ein enges Rohr angeblasene, genügend groſse Glas-

kugel als Luftreservoir mit ein; für einen kleinen Trockenschrank hat er als Luftgefäſs eine an einem Ende zugeschmolzene, am andren in ein enges, dickwandiges, knieförmig gebogenes Rohr auslaufende weite Glasröhre gewählt, welche spiralig aufgewunden ist, so daſs in der Mitte der Spirale die Thermometerkugel Platz findet (Fig. 3). Der Apparat selbst ist an einem Brettchen befestigt, das entweder mit Fuſs zum Aufstellen oder mit Ösen zum Aufhängen versehen ist. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 1887. 1280.)

Quantitative Bestimmung des Mineralölgehalts in verseifbaren Fetten tierischen und vegetabilischen Ursprungs, von A. Gawalowsky. Die Bestimmung des Mineralöls in tierischen und vegetabilischen Fetten wird bekanntlich meist derart ausgeführt, daſs man das zu untersuchende Fett mit wässeriger oder alkoholischer Kalilösung verseift, zur Trockene eindampft, und das unverseift verbliebene Mineralöl mit Petroläther extrahiert. Damit kein animalisches oder vegetabilisches Fett unverseift bleibe, welches sodann gleichfalls von Petroläther gelöst und fälschlich als Mineralöl gefunden würde, nimmt man einen reichlichen Überschuſs von Alkali zur Verseifung.

Einige Analytiker salzen die auf solche Weise dargestellte Kaliseife vor dem Eintrocknen mit Kochsalz aus, andre verseifen nur mit wässeriger oder alkoholischer Natronlösung, während wiederum andre die anfangs resultierende Alkaliseife mittels Erdalkalichloriden oder Sulfaten ($MgCl_2$; $CaCl_2$; $MgSO_4$ etc.) in die entsprechende Erdseife umsetzen. In all diesen Fällen weist die eingetrocknete Seifenmasse stark alkalische Reaktion auf. Nun hat Benedikt aber darauf aufmerksam gemacht, daſs solch stark alkalisch reagierende Seifen in Petroläther etwas löslich sind.

Der Verf. hat in seiner Eigenschaft als Vereinschemiker der Brünner Wollindustriellen sehr häufig derartige Bestimmungen vorzunehmen und bestätigt, gestützt auf jährlich etwa 200—300 derartige Untersuchungen, Benedikts Beobachtung vollinhaltlich. Allerdings erwähnte er, daſs diese von Petroläther aufgenommene Seifenmenge höchst gering ist und auſser den technisch beachtbaren Grenzen liegt. Um aber selbst diesen an und für sich unbedenklichen analytischen Differenzen vorzubeugen, empfiehlt er die Mineralölbestimmung wie folgt vorzunehmen.

Man verseift mit alkoholischer Kalilösung (und zwar etwa 2 Tle. K_2O auf 10 Tle. Fetteinwage), setzt nach Wegkochung des gröſsten Alkoholanteils eine Lösung von Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlormagnesium oder Chlorstrontium und nachher so lange Natriumbikarbonat zu, bis die alkalische Reaktion nahezu verschwunden ist.[1]

Auch Natriumbisulfat leistet dieselben Dienste. Endlich kann

---

[1] Nach allfälligem Aufkochen tritt dieselbe infolge gebildeter Alkalimonokarbonate selbstverständlich wieder auf, doch sind diese Monokarbonate weder als solche in Petroläther löslich, noch fördern sie die Löslichkeit der Seife in demselben.

man den Alkaliüberschufs auch mit Alaunlösung abstumpfen, hüte sich aber in diesem Falle vor einer übermäfsigen Zugabe derselben.

Eine auf diese Weise dekaustizierte Seife ist in Petroläther gänzlich unlöslich, sonach das hieraus extrahierte Mineralöl gänzlich seifenfrei. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 330.)

Über Trennung der Essigsäure von Ameisensäure, von S. Macnair. Statt der üblichen Methode, zur Trennung der Essigsäure von der Ameisensäure die letztere durch Quecksilberoxyd zu zerstören, empfiehlt es sich in folgender Weise zu verfahren:

Die zu prüfende Substanz wird mit verdünnter Schwefelsäure destilliert und das Destillat, welches die freien Säuren enthält, 10 Minuten mit einer Chromsäurelösung (12 g Kaliumbisulfat, 30 ccm konz. Schwefelsäure zu 100 ccm mit Wasser verdünnt) am Rückflufskühler gekocht. Hierdurch wird die Ameisensäure vollständig in CO_2 und H_2O zerlegt, während die Essigsäure unverändert bleibt.

Man braucht daher nach dieser Behandlung nur zu destillieren und im Destillat zur Erkennung der Essigsäure nach der Neutralisation Eisenchlorid hinzuzufügen. (*Chem. News.* 1887. **55**. 229.)

Jodometrische Studien, von G. Topf. Verf. führt die im *Repertorium.* S. 243 bereits besprochenen Gesichtspunkte über Jodometrie an einzelnen praktischen Beispielen näher aus. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 277.)

Zusammensetzung einiger Schaumweine und die quantitative Bestimmung der Kohlensäure in denselben, v. H. Abel. Auf Ansuchen eines Stuttgarter Schaumweinfabrikanten wurden im chemischen Laboratorium der K. Zentralstelle für Gewerbe und Handel in letzter Zeit mehrere Schaumweine aus verschiedenen Fabriken einer chemischen Untersuchung unterworfen. Da in der Litteratur — mit Ausnahme des *Repertoriums d. analyt. Chemie.* Jahrg. 3. S. 84 — nur wenig über die Zusammensetzung solcher Weine, noch weniger aber über die Kohlensäurebestimmung in denselben zu finden ist, so erscheint es angezeigt, zur weiteren Orientierung auf diesem Gebiete nicht nur das Ergebnis der vorgenommenen Analysen mitzuteilen, sondern auch eine eingehende Beschreibung der angewendeten Methode zur Bestimmung der Kohlensäure folgen zu lassen.

Von den untersuchten Weinen enthält in 100 ccm

Probe I.	Probe II.	Probe III.	
8,87 g	9,07 g	9,48 g	Alkohol
11,96 „	16,32 „	9,57 „	Extrakt (enthält Weinstein),
10,00 „	13,51 „	8,00 „	Zucker,
0,67 „	0,74 „	0,75 „	Säure (berechnet auf Weinsäure),
0,73 „	0,53 „	0,52 „	Kohlensäure,
0,18 „	0,15 „	0,17 „	Mineralbestandteile (enthalten kohlensaures Kali u. phosphorsaure Salze).

Künstlichen Traubenzucker, beziehungsweise Traubenzuckerrückstände enthalten die Weine nicht. Die Untersuchung der von Kohlensäure befreiten Weine wurde nach dem vom Kaiserl. Gesundheitsamt im Jahre 1884 veröffentlichten Prüfungsverfahren vorgenommen.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah gewichtsanalytisch nach folgender Methode:

Da die gewöhnlichen im Handel vorkommenden sogen. „Champagnerhahnen“ meist nicht vollständig luftdicht schliefsen, so wurde zur Analyse ein besonders konstruierter Bohrer verwendet, welcher aus einer 2 cm langen Schraube besteht, deren oberes Ende in ein 11 cm langes Messingrohr von 0,5 cm Durchmesser mündet, das dicht über dem Schraubenende eine Querbohrung hat; etwas über der Mitte des Rohres befinden sich die Dreharme; der obere Teil desselben ist mittels eines Gummiröhrchens in den Vorstofs eines Glasrohres eingepafst, welches durch eine dickwandige, etwa 50 ccm fassende Kugel unterbrochen wird; einige cm über der Kugel sitzt ein gut eingeschliffener und sorgfältig eingefetteter Glashahn, 10 cm über diesem folgt eine rechtwinkelige Biegung des Rohres, dessen Ende ein wenig ausgezogen ist und zur Aufnahme eines Gummischlauches dient.

Nachdem die Flasche mit dem zu untersuchenden Wein sich längere Zeit in einem Gefäfs mit schmelzendem Eis befunden hat, wird der Stand der Flüssigkeit mit einem Feilstrich bezeichnet, der Kork vorsichtig mit dem oben beschriebenen, mit Talg eingefetteten Bohrer, bei geschlossenem Hahn, leicht angebohrt und die Flasche wieder in das Eiswasser gestellt, jedoch so, dafs der Kork vollständig von demselben bedeckt ist. Man setzt nun das Bohren unter Wasser — zur Kontrolle, ob zwischen Flasche und Kork, sowie zwischen letzterem und dem Bohrer keine Kohlensäure entweicht — so lange fort, bis das Ende der Schraube mit der Querbohrung in der Flasche erscheint, worauf die Gasentwickelung beginnt.

Mittels des „Glashahnens“, dessen Verschlufs vor jedem Versuch ebenfalls zu kontrollieren ist, reguliert man nun den Austritt der Kohlensäure und leitet das Gas langsam durch 2 kleine bis zu ein drittel ihres Rauminhalts mit konzentrierter Schwefelsäure angefüllte Woulffsche Flaschen, die zur Aufnahme des Wassers und des Alkohols dienen, sowie durch 5—6 U-förmig gebogene, mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllte, und durch Gummischlauchstücke miteinander verbundene (gewogene) Glasröhren; ein siebentes nicht gewogenes Rohr mit derselben Füllung bildet das Ende des Apparats, welcher selbstverständlich vor jedem Versuch bezüglich des luftdichten Verschlusses zu prüfen ist.

Wenn die Kohlensäureentwickelung nachläfst, bringt man die Flasche in einem hohen Blechgefäfs, auf dessen Boden sich ein 2 cm hoher kreuzförmiger ⊕ Einsatz befindet, unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur, bedeckt das Gefäfs mit einem Deckel, welcher bis zur Mitte eine 4 cm breite Öffnung hat und erwärmt langsam bis zum Kochen des Wassers, wobei stets die Kohlensäureentwickelung zu regeln ist; wenn infolge der Temperaturerhöhung die Flasche von der Flüssig-

keit vollständig angefüllt wird, steigt der Wein bis in die Kugel, und man hat nur dafür zu sorgen, daſs sich dieselbe nicht viel mehr als zur Hälfte anfüllt, was durch richtige Regulierung der Flamme leicht erreicht werden kann.

Nach etwa einer halben Stunde schlieſst man den Hahnen, läſst die Flasche auſserhalb des Wasserbades so lange erkalten, bis nur noch wenig Wein in der Kugel ist, nimmt hierauf den Kork, ohne den Bohrer herauszunehmen, von der Flasche ab, stellt beide in ein Gefäſs, das 4 cm hoch mit Wasser angefüllt ist und leitet zugleich mit einem Aspirator so lange Luft durch den ganzen Apparat, bis mit Sicherheit angenommen werden kann, daſs alle Kohlensäure daraus verdrängt ist; hierauf werden die U-Röhren wieder gewogen: die Gewichtszunahme derselben entspricht der in dem Wein gelöst gewesenen Menge Kohlensäure.

Um den Inhalt der Flasche genau zu ermitteln, wird dieselbe nach dem Erkalten wieder längere Zeit in ein Gefäſs mit schmelzendem Eis gebracht, hierauf mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis die Flüssigkeit 15° C. zeigt und dann die Quantität derselben durch Messen bestimmt.

Es können jedoch Fälle eintreten, wo die Untersuchung nicht so glatt vor sich geht, besonders wenn als Verschluſs der Flaschen Korke dienen, welche innen morsche Stellen haben, die beim Anbohren die Öffnung über der Schraube vorübergehend ganz oder teilweise verstopfen können; die Kohlensäureentwickelung geht dann sehr unregelmäſsig von statten und es ist hauptsächlich beim Erwärmen der Flasche groſse Vorsicht nötig, da, wenn der erhitzte Wein mit dem Korkpulver in der Querbohrung in Berührung kommt, das Rohr oft plötzlich ausgespült wird und Korkteilchen bis zum Glashahn gelangen, wobei die Kugel sich rasch anfüllt; in diesem Fall ist es ratsam, den Versuch zu unterbrechen und die Flüssigkeit erkalten zu lassen, nachdem zuvor in der oben angegebenen Weise Luft durch den Apparat gesaugt wurde.

Der Wein läſst sich nach dem Abkühlen leicht ohne Verlust an Kohlensäure in eine Kochflasche übergieſsen, in welcher derselbe durch kurzes Aufkochen von dem Rest des Gases, das in bekannter Weise aufzufangen ist, befreit werden kann.

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Bier, im Sodawasser und andern Flüssigkeiten läſst sich diese Methode ebenfalls anwenden. (*Gewerbebl. aus Württemberg.* 1887. 185.)

Über die Bestimmung des Ammoniaks im Boden nach der azotometrischen Methode, von ANTON BAUMANN. Die KNOPsche azotometrische Methode wird eingehend beleuchtet und als unbrauchbar in jeder Richtung hingestellt. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 302.)

3. Gesundheitspflege.

Über das Verhalten pathogener Bakterien im Trinkwasser, von C. KRAUS. Während BOLTON, WOLFFHÜGEL und RIEDEL die

Vermehrung der Bakterien hauptsächlich in sterilisiertem Wasser untersucht haben, hat Verf. das Verhalten der pathogenen Bakterien (Typhus-, Komma- und Milzbrandbacillen) im nicht sterilisierten Leitungs- und Brunnenwasser bei 10,5° C. studiert. Es ergab sich, daſs die dem Brunnen-, beziehentlich Leitungswasser beigemischten pathogenen Bakterienarten schon im Verlauf von wenigen Tagen aus dem Wasser verschwunden, beziehentlich entwickelungsunfähig geworden waren. Vom Kochschen Vibrio ist schon 24 Stunden, nachdem er dem Wasser zugesetzt wurde, keine Spur mehr vorhanden. Die Typhusbacillen sind nach 6, die Milzbrandbacillen nach 3 Tagen nicht mehr im Wasser nachweisbar. Verf. glaubt sich ferner auf Grund seiner Beobachtung zu dem Schlusse berechtigt, daſs die rasche Vernichtung dieser Bakterien in nicht sterilisiertem Wasser eine direkte Wirkung der gewöhnlichen Wasserbakterien sein müsse. Aus dem Vergleich der Zahlen, welche die chemische Analyse der zu den Versuchen verwandten Wässer liefert, mit den bakteriologischen könne man ersehen, daſs der Untergang der pathogenen Bakterien ebenso rasch in dem reinsten Quellwasser (Mangfallleitung), wie in einem sehr stark verunreinigten Brunnenwasser erfolge. Weder die chemische Beschaffenheit, noch die ursprüngliche Zahl der im Wasser lebenden unschädlichen Bakterien scheine in dieser Richtung von Bedeutung zu sein. (*Arch. f. Hyg.* **6.** 224—52. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 542.)

6. Physiologie.

Die Verdauung des Fleisches im normalen Magen, von A. Cahn. Bei diesen Versuchen (mit Carnepurapulver) wurde die Salzsäure, das Wasser, der Trockenrückstand, das Syntonin, das Pepton und das ungelöste Fleischpulver bestimmt. Schon eine halbe Stunde nach der Nahrungsaufnahme bildet sich eine sehr erhebliche Quantität von Verdauungsprodukten. Die absolute Menge derselben ist zu dieser Zeit die gröſste, die überhaupt während der ganzen Verdauungsperiode im Magen vorgefunden wird. Gleichzeitig mit der Peptonisation beginnt aber sofort die Entleerung des Magens und geht in der zweiten halben Stunde sehr schnell vor sich, wobei die Acidität nur wenig steigt, und der relative wie absolute Peptongehalt sinken. Weiterhin vollzieht sich dann die Entleerung des Magens in langsamerem und ziemlich gleichmäſsigem Tempo. — Der Syntoningehalt ist bei normaler Verdauung auffallend gering. Syntonin bleibt aber bis zum Ende der Verdauung nachweisbar.

In der ersten Zeit der Verdauung kommt auf eine Salzsäure von relativ geringer Konzentration eine verhältnismäſsig groſse Menge von Verdauungsprodukten. Damit ist die Erklärung gefunden, warum gerade in der ersten Verdauungsperiode die Salzsäure Methylviolett nicht blau färbt, also scheinbar vermiſst wird. Immerhin finden sich aber bereits eine halbe Stunde nach der Nahrungsaufnahme recht erhebliche Salzsäurewerte. (*Ztschr. klin. Med.* **12.** Hft. 1. u. 2.; *Fortschr. d. Med.* **5.** 269—70. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 574.)

Über das Verhalten des Saccharins im Organismus, von E. Salkowski. Das Saccharin stört die Einwirkung des Speichels und des diastatischen Pankreasfermentes auf Amylum sehr erheblich, jedoch nur infolge der sauren Reaktion der Mischung; neutralisiert man die Mischung mit kohlensaurem Natron, so ist von einer brennenden Wirkung durchaus nichts zu bemerken. Auf die Magenverdauung und die Wirkung des Trypsins auf Eiweifs ist das Saccharin ohne jeden Einflufs. — Das Saccharin äufsert schwach antiseptische Wirkung, jedoch beruht auch diese gröfstenteils auf der sauren Reaktion. — Hunde und Kaninchen vertragen relativ sehr bedeutende Dosen von Saccharin längere Zeit hindurch ohne jede schädliche Wirkung, namentlich auch ohne Einflufs auf die Ernährung. Rechnet man von den Versuchen an Hunden auf den Menschen, so könnten 10—20 g Saccharin ohne Schaden genommen werden. Da beim Menschen höchstens 0,1—0,2 g Saccharin täglich zur Anwendung kommen würden, so ist an eine schädliche Wirkung des Saccharins nicht zu denken. Am Hunde liefs sich eine geringe Beschränkung der Darmfäulnis (Abnahme der gebundenen Schwefelsäure im Harn) durch Saccharin nachweisen. — Das Saccharin wird zum Teil als solches, zum Teil als Sulfaminbenzoësäure ausgeschieden. (*Virchows Archiv.* **5.** 46; *Med. C.-Bl.* **25.** 307—8. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 539.)

9. Physikalisches.

Spektroskopische Untersuchung von Gasen auf Reinheit, von T. W. Best. Es wurden Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff in der Weise geprüft, dafs jedesmal die unterste Grenze bestimmt wurde, bis zu welcher sich noch mittels des Spektroskopes die Anwesenheit eines dieser Gase erkennen liefs. Das Gasgemisch befand sich in einem Eudiometerrohre von 70 cm Länge und 19 mm Weite, welches in einer Entfernung von ungefähr 30 cm vom unteren Ende mit Aluminiumelektroden von 2 mm, 5 Abstand versehen war; das obere Ende war zu einem Röhrchen verengt, durch welches das Gasgemisch aus einer Hempelschen Bürette eingeführt wurde. Die Gase wurden in den meisten Fällen vor dem Versuche durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Der angewendete Induktionsstrom lieferte in der Luft einen Funken von 15 mm Länge. Die niedrigsten Prozentgehalte waren folgende:

Für Stickstoff in Wasserstoff bei gewöhnlichem Luftdruck 1,1
Für Stickstoff in Wasserstoff bei 267 mm Luftdruck 3,6
Für Stickstoff in Wasserstoff bei 89 mm Luftdruck 2,5
Für Stickstoff in Sauerstoff bei gewöhnlichem Luftdruck 0,8
Für Wasserstoff in Stickstoff bei gewöhnlichem Luftdruck.... ...0,25
Für Sauerstoff in Stickstoff bei gewöhnlichem Luftdruck ....4,5.
(*Dingl. pol. Journ.* 1887. **264.** 407.)

Kleine Mitteilungen.

Milchbezahlung nach Fettgehalt.[1] Auch die Molkereigenossenschaft Kaiserslautern bezahlt jetzt ihre Milch nach dem Fettgehalt:

Eine Milch von 31,7° spez. Gewicht und 3,3 p. z. Fett (mittlere Qualität der in Deutschland produzierten Milch) wird mit dem Mittelpreise von 14 Pf. pro Liter, vorläufig und bei monatlicher Abrechnung, bezahlt. Für jedes $^1/_{10}$ p. z. Fett mehr wird $^1/_5$ Pf. pro Liter, und für jeden Grad des spez. Gewichts mehr $^1/_4$ Pf. pro Liter mehr bezahlt und umgekehrt abgezogen, so daſs z. B. eine Milch von 33,2° spez. Gewicht und 4 p. z. Fett mit $14 + {^7/_5} + {^3/_8} = 15^6/_{10}$ Pf., eine Milch von 30° spez. Gewicht und 2,8 p. z. Fett mit $14 - {^5/_5} - {^{17}/_{40}} = 12^6/_{10}$ Pf. vorläufig bezahlt wird.

Um das Mittel des Fettgehalts zu bestimmen, werden monatlich 4 chemische Fettbestimmungen ausgeführt. Das spez. Gewicht wird täglich an sämtlicher eingehenden Milch vermittelst des Recknagelschen Laktodensimeters festgestellt, und ist hierbei das Mittel, wie auch beim Fettgehalt, zur Bestimmung des Milchpreises für jeden Lieferanten maſsgebend. Dabei soll sich ergeben:

a. bei einem Fettgehalt von 2,5 p. z. wenigstens 31° spez. Gewicht,
b. bei einem Fettgehalt von 2,8 p. z. wenigstens 30° spez. Gewicht,
c. bei einem Fettgehalt von 3,1 p. z. wenigstens 29° spez. Gewicht.

Werden diese Grenzwerte nicht erreicht, oder zeigt die Milch ein geringeres spez. Gewicht als 29° oder ein höheres als 34°, so liegt der Verdacht der Fälschung so nahe, daſs eine Stallprobe innerhalb 48 Stunden sachverständig auszuführen ist, und gilt der Beweis der Fälschung als erbracht, wenn die Stallmilch (Mischmilch aller Kühe) $^1/_2$ p. z. Fett mehr gibt als die gelieferte, oder ein spez. Gewicht um 2° von der gelieferten abweicht. Der Grenzwert des spez. Gewichts der Milch dürfte von 34° auf 35° erhöht werden, da ja bei guter Milch ein groſses spez. Gewicht vorhanden ist, und bei einem neulichen Versuche bei Milch von 36° spez. Gewicht 4,11 p. z. Fettgehalt nachgewiesen wurde; wenn auch dieses ein abnormes Verhältnis, können mehrere Fälle ähnlicher Art konstatiert werden.

Wie unerläſslich ein derartiges Verfahren ist, sei durch ein Ergebnis im Monat März d. J. erwiesen. Ein Mitglied lieferte 4959 Liter Milch und bekam für den Fettgehalt seiner Milch 97 M. 21 Pf. und für das spez. Gewicht derselben 12 M. 39 Pf. mehr als den Normalpreis ausbezahlt, dagegen wurden einem Mitgliede bei Lieferung von 2861 Liter Milch 16 M. 91 Pf. für Mindergehalt abgezogen. (*Milch.-Ind.* 1887. 138.)

Enthält Cannabis indica Nikotin? In Anknüpfung an die Versuche von Breobrachensky, welcher 1876 Nikotin im Haschisch gefunden haben wollte, prüfte G. W. Kennedy aufs neue die Cannabis indica auf das giftige Alkaloïd. Während die Abscheidung von Nikotin aus Tabak stets gelang, vermochte Kennedy aus Cannabis indica dasselbe selbst nach verschiedenen Methoden nicht aufzufinden. Kennedy schlieſst, daſs Nikotin in Cannabis nicht vorhanden sei, er glaubt dagegen, daſs ein andres Alkaloïd in geringer Menge in dieser Pflanze vorkomme. Näheres darüber ist noch nicht gesagt. (*Arch. der Pharm.* 1887. **225.** 417.)

Das teuerste Bier in Europa wird nach dem Jahresberichte des K. K. Konsuls Freiherrn von Schweiger in Patras (Griechenland) getrunken. Seitdem der neue griechische Zolltarif eingeführt ist, sind in Patras die Lebensmittel teurer, als in Wien, London, Paris, Berlin. Eine Flasche Dreherсches Bier kostet in Patras ins Haus gebracht 2 Francs 30—40 Centimes, also über einen Gulden österr. W., so daſs ein Glas Bier dort auf 50 Kreuzer österr. W. zu stehen kommt. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1887. 698.)

---

[1] s. auch *Rep. anal. Chem.* 1887. 269.

Ochsenwein. Unter dem Namen „Ochsenwein“ (vin de boeuf) existiert in Belgien ein Wein, welcher tagtäglich in den Zeitungen als ein ausgezeichnetes Genufsmittel, welches zugleich die verschiedenartigsten Krankheiten heilt, angepriesen wird. Dieser „Ochsenwein“ hat nicht etwa seinen Namen daher, dafs er in einem ausschliefslich von Ochsen bewohnten Lande gezogen wurde oder ein Getränk für Ochsen bildet, wie man dies bei dem ersten Zusammentreffen mit diesem Worte vermuten sollte. Der „Ochsenwein“ ist vielmehr ein halbes Geheimmittel, welches sich mit Wein, Rindfleischsaft und zahlreichen andern, bis dahin unbekannten und erst ganz kürzlich von einem Einsiedler auf einem entlegenen Fleckchen Erde zufällig entdeckten Ingredienzien zusammensetzt, und dessen Namen man in ebenso gelungener wie geschmackvoller Weise aus seinen beiden bekannten Bestandteilen gebildet hat. Schon hieraus erhellt, dafs der Ochsenwein keineswegs etwa ein Getränk ist, aus dem man nach des Tages Lasten und Mühen sich stärken, seinen Durst, Ärger und Verdrufs herunterspülen oder seine Freude über irgend ein Ereignis auf den Höhepunkt bringen könnte. Der Ochsenwein hat keinen andren Zweck, als den Kemmerichschen Fleischextrakten und Fleischpeptonen, die in Belgien ungemein beliebt und fast in allen grofsen Haushaltungen und Hotels eingeführt sind, Konkurrenz zu machen, und damit er diesen Zweck bei der hierfür besonders empfänglichen belgischen Bevölkerung desto eher erreiche, hat man ihn mit dem Nimbus des Geheimnisvollen und Rätselhaften umgeben. Ob der Ochsenwein diese seine Bestimmung erfüllen wird, erscheint mehr als zweifelhaft, einmal, weil auf dem Gebiete der Geheimmittel in Belgien ohnehin eine so gewaltige Konkurrenz herrscht, wie in keinem andren Lande der Welt, und zweitens, weil man den Belgiern Geschmack genug zutrauen darf, dafs sie vor einer Mischung von Wein und Ochsensaft einen natürlichen Widerwillen empfinden werden. Sie essen zwar sehr gern ein gutes Stück Rindfleisch und begiefsen es hinterher mit Vorliebe mit einem Glase Wein, aber an Ochsenwein, dem dann später vielleicht noch Kalbs-, Schaf- und Schweinewein folgen werden, werden sie sich voraussichtlich niemals gewöhnen, wenigstens nicht in einer Weise, dafs hierdurch den übrigen Volksgetränken, als da sind: Wein, Bier und Genever, eine Konkurrenz bereitet würde. Für die deutschen Weinzüchter bleibt jedoch das Auflaufen eines Ochsenweins in Belgien immerhin eine interessante und heitere Thatsache. (*Deutsche Wein-Ztg.* 1887. 230.)

Veränderung der Gerätschaften aus vulkanischem Kautschuk, von Balland. Auf den Kautschukröhren bilden sich bekanntlich nach einigem Gebrauch weifsliche Flecke von mehr oder weniger beträchtlicher Ausdehnung. Diese Flecke, welche durch Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure veranlafst werden, rauben dem Kautschuk einen grofsen Teil seiner Elastizität und Geschmeidigkeit. Man kann diesem Übelstande begegnen, wenn man die aus Gummi hergestellten Gerätschaften von Zeit zu Zeit mit gewöhnlichem Wasser oder mit leicht alkalisch gemachtem Wasser wäscht. (*Archives de Pharm.* 1887. 197.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 27. | VII. Jahrgang. | 9. Juli 1887.

Original-Abhandlungen.

Analysen einiger Biere aus dem Ziurekschen Laboratorium.

Die nachstehenden in Berlin in gröfserer Menge zum Konsum gelangenden Biere sind in letzterer Zeit in meinem Laboratorium untersucht worden. Obschon bekanntlich J. König in seinem ausgezeichneten Werke *Die menschlichen Nahrungs- und Genufsmittel* etc.[1] auch einige Angaben über die Zusammensetzung eines Teils der unten angeführten Biere gibt, so dürften diese Angaben, die auf Grund neuerer Methoden ausgeführt sind, doch manchem willkommen sein.

	Weifsbier, von der Aktienbrauerei vormals H. A. Bolle-Berlin.	Pfungstädt. Märzenbier, entnommen der Berliner Filiale.	Patzenhofer, von der Brauerei-Aktien-Ges. Friedrichshöhe Berlin.	Königstädter, von der Brauerei-Aktien-Gesellschaft Königstädt-Hier.	
				Dunkel	Hell
Spezifisches Gewicht bei 15° C.	1,0095	1,0197	1,0246	1,0238	1,0157
Extrakt	3,892 p. z.	6,47 p. z.	8,02 p. z.	7,73 p. z.	5,28 p. z.
Alkohol in Gewicht	0,941 p. z.	3,88 p. z.	4,26 p. z.	3,94 p. z.	4,19 p. z.
Zucker (Maltose)	0,490 p. z.	1,665 p. z.	2,03 p. z.	1,68 p. z.	1,378 p. z.
Glycerin	0,092 p. z.	0,172 p. z.	0,201 p. z.	0,210 p. z.	0,242 p. z.
Gesamtsäure (Milchsäure)	0,363 p. z.	—	—	0,148 p. z.	0,141 p. z.
Flüchtige Säure (Essigsäure)	—	0,0117 p.z.	0,015 p. z.	0,0269 p.z.	0,009 p. z.
Stickstoff	—	0,076 p. z.	0,090 p. z.	0,064 p. z.	0,059 p. z.
Proteïnstoffe (N + 6,25)	—	0,450 p. z.	0,562 p. z.	0,401 p. z.	0,369 p. z.
Mineralstoffe	0,186 p. z.	0,247 p. z.	0,247 p. z.	0,229 p. z.	0,191 p. z.
Phosphorsäure	0,0152 p.z.	0,088 p. z.	0,097 p. z.	0,064 p. z.	0,070 p. z.
Kohlensäure	—	0,149 p. z.	0,295 p. z.	0,323 p. z.	0,346 p. z.
Ursprüngl. Extrakt der Würze	5,78 p. z.	13,91 p. z.	16,13 p. z.	15,23 p. z.	12,90 p. z.
Wirkl. Vergärungsgrad	32,65 p. z.	53,50 p. z.	50,29 p. z.	49,24 p. z.	62,70 p. z.
Hopfensurrogate u. Salicylsäure	konnten nicht nachgewiesenwerden.				

[1] 2. Aufl. 1. Tl. S. 183. 2.

Die Untersuchungen sind nach den Vereinbarungen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie ausgeführt worden und bemerke ich, dafs die spezifischen Gewichte mit Pykrometer bestimmt sind, während die Extraktbestimmungen derart vorgenommen wurden, dafs von 100 ccm ca. 35 ccm abdestilliert, der Rückstand auf das ursprüngliche Volumen gebracht und durch Bestimmen des spez. Gewichts der Extrakte aus der Tabelle von SCHULZE ermittelt wurde.

Die Stickstoffbestimmungeu wurden nach KJELDAHL ausgeführt und wurden selbstverständlich alle Bestimmungen mit Ausnahme jener der Kohlensäure im entkohlensäuerten Biere vorgenommen.

Berlin, Ende Juni 1887. S. BEIN.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Kupfer- und Arsenbestimmung in Pyriten, von R. NAHNSEN. Die bedeutende Verwendung, welche in den letzten Jahren kupferhaltige Pyrite zur Erzeugung von Schwefelsäure gefunden haben, hat die Kupferbestimmung in Pyriten, früher eine Seltenheit in Schwefelsäurefabriken, jetzt für viele zu einer regelmäfsig und nicht selten wiederkehrenden Operation gemacht. Dem daraus entsprungenen Bedürfnisse, diese Bestimmung rasch und sicher und unter besonderer Rücksichtnahme auf diejenigen Bestandteile vorzunehmen, welche das Kupfer in den angewandten Pyriten zu begleiten und seine Bestimmung zu erschweren pflegen, verdankt die folgende Methode ihre Entstehung, welche während einer 2jährigen Anwendung im chemischen Grofsbetriebe beobachtet und in der verzeichneten Fassung bewährt gefunden ist.

Als Untersuchungsgegenstand diente in der Mehrzahl der Fälle Pyrit von Pomaron (Portugal) mit 0,3—0,5 p. z. Kupfer und geringen Mengen Kieselsäure, Blei, Arsen, Antimon, Wismut.

Von dem recht fein pulverisierten, nochmals getrockneten Kiese werden 12,5 g in einem ca. 17 cm hohen, dünnwandigen Becherglase mit 10 ccm Wasser und 1 ccm starker Schwefelsäure übergossen. Unter Bedeckung des Glases mit einer Porzellanschale fügt man in Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 so lange hinzu, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt. Man läfst die Flüssigkeit bei ziemlich starker Flamme sieden, entfernt nach einigen Minuten die Porzellanschale, welche durch die von ihr kondensierte Säure genügend abgespült ist, und setzt unter häufigem Umschwenken der allmählich sich verdickenden Flüssigkeit das lebhafte Sieden so lange fort, bis beim Umschwenken des Glases kaum noch ein Nachgeben der zähen Flüssigkeit stattfindet und über derselben gelbe Salzteile sich auszuscheiden beginnen. Durch bereit gehaltenes warmes Wasser bringt man jetzt den Brei schnell in Lösung. Der ganze Vorgang nimmt bei einiger Übung 10—15 Minuten in Anspruch.

Die erkaltete Lösung wird in einen 250 ccm-Kolben übergeführt, aufgefüllt, durch ein trockenes Filter filtriert. 200 ccm (= 10 g Kies) der so von Kieselsäure und Blei befreiten Lösung werden einige Stunden mit einem lebhaften Schwefelwasserstoffstrome behandelt, so lange, bis der Niederschlag zusammengeballt und die Flüssigkeit durchsichtig erscheint. Man filtriert und wäscht unter häufigem Ausquetschen des Niederschlages mittels eines Glasstabes mit reinem Wasser aus; schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ist hier wie überhaupt beim Auswaschen von Schwefelkupfer überflüssig, wenn man den Schwefelwasserstoff so lange hat wirken lassen, bis der Niederschlag sich leicht absetzt und die Flüssigkeit völlig hell erscheint.

Den auf dem Filter befindlichen Teil des Niederschlages spült man mit möglichst wenig heifsem Wasser zu der Hauptmasse zurück und fügt so viel starke Schwefelnatriumlösung hinzu, dafs die Flüssigkeit, nachdem sie zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten ist, keinen Schwefel mehr ungelöst zeigt. Man verdünnt mit heifsem Wasser, läfst an warmem Orte klären, filtriert die Lösung, welche das Arsen und Antimon enthält und von Kupfer völlig frei ist, ab und wäscht das Schwefelkupfer mit heifsem Wasser aus. Spuren Schwefeleisen, welche dem Schwefelkupfer stets noch anhaften — dieselben betrugen in 2 Fällen 0,02 p. z. vom Kies — zieht man durch heifses Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, aus, wäscht chlorfrei und bestimmt das Kupfer als Kupfersulfür. Man prüft das Kupfersulfür auf Gehalt an Cadmium oder Wismut, indem man es in Salpetersäure löst und die Lösung einige Zeit mit kohlensaurem Ammon in der Wärme behandelt. Der etwa entstandene Niederschlag wird als Oxyd gewogen und in Abrechnung gebracht. (*Chem.-Ztg.* 1887. 692.)

Beitrag zur Untersuchung von Sodarohlaugen und Mutterlaugen, von Wilh. Kalmann und Jos. Spüller. Bei Untersuchung von Sodarohlaugen und Mutterlaugen wird in den Fabrikslaboratorien gewöhnlich der Gesamtjodverbrauch auf Na_2S berechnet und auf die Bestimmung des Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ verzichtet. Durch Fällung eines bestimmten Volumens der Laugen mit alkalischer Zinklösung und Titration des Filtrats mit Jod findet man allerdings diejenige Jodmenge, welche dem $Na_2SO_3 + Na_2S_2O_3$ entspricht, und aus der Differenz die dem Na_2S entsprechende; eine weitere Trennung des Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ dürfte aber wegen der Umständlichkeit der Methoden in technischen Laboratorien wohl selten durchgeführt werden. Freilich ist bei dem geringen Gehalte der Rohlaugen an diesen beiden Salzen die Bestimmung derselben von geringem Werte für den Praktiker; bei den Mutterlaugen ist dies aber nicht der Fall und macht sich hier das Bedürfnis nach einer rasch durchführbaren Methode geltend.

Man verfährt dabei am besten folgendermafsen:

1. In einem gemessenen Volumen der Lauge bestimmt man die Gesamtalkalität mit Normalsäure und Methylorange als Indikator. Der

verbrauchten Säuremenge entspricht der Gehalt an Natriumkarbonat + Natriumsulfid + Natriumhydroxyd + der Hälfte des Natriumsulfits.

2. In einem gleichen Volumen der Lauge wird nach vorhergegangenem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und Zugabe von Stärkekleister am besten mit einer 0,1-Normaljodlösung titriert. Der verbrauchten Jodmenge entspricht der Gehalt an Natriumsulfid + Natriumsulfit + Natriumhyposulfit.

3. Aus einem doppelt so grofsen als in 1 und 2 verwendeten Volumen der Lauge fällt man mit alkalischer Zinklösung das Sulfid, bringt auf ein bestimmtes Mafs, filtriert die Hälfte ab, säuert mit Essigsäure an und titriert mit 0,1-Normaljodlösung und Stärkekleister. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Natriumsulfit + Natriumhyposulfit.

4. Ein 3- bezw. 4fach so grofses Volumen der Lauge, als in 1 und 2 verwendet wurde, versetzt man mit $BaCl_2$-Lösung im Überschusse, füllt mit ausgekochtem Wasser auf ein bestimmtes Mafs auf, filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages: a. $^1/_3$ bezw. $^1/_4$ ab und titriert mit Normalsäure. Die verbrauchte Säuremenge entspricht dem Natriumhydroxyd + Natriumsulfid; b. ein neues Drittel bezw. Viertel des Filtrats säuert man mit Essigsäure an und titriert mit 0,1-Normaljodlösung. Der verbrauchten Jodmenge entspricht der Gehalt an Natriumsulfid + Natriumhyposulfit.

Die Rechnung ergibt sich von selbst:

2 —4b	=A cc 0,1-Normaljodlösung	entsprechend	dem	Na_2SO_3
2 —3	=B cc	„	„	„	Na_2S
4b—(2—3)	=C cc	„	„	„	$Na_2S_2O_3$
4a—$^1/_{10}$ B	=D cc normaler Säure		„	„	$NaOH$
1 —(4a + $^1/_{20}$ A)	=E cc	„ „	„	„	Na_2CO_3.

Die einzelnen Zahlen wären nun noch auf den Liter der Lauge umzurechnen. (*Dingl. pol. Journ.* **264.** 9. 456.)

Nachweis von Antifebrin, von Vulpius. Verf. führt als Reaktion zur Identifizierung des Antifebrins an, dasselbe (einige Zentigramme) mit 1 ccm offizineller Kalilauge in einem weiten und nicht zu hohen Reagierglase kurze Zeit zu kochen und dann einen an einem Glasstabe hängenden Tropfen 1prozentiger Chlorkalklösung über die Flüssigkeit zu halten. Die Chlorkalklösung wird sehr bald bernsteingelb gefärbt, was sich besonders im durchfallenden Lichte gut bemerkbar macht. Im reflektierten Lichte erscheint ein violetter Schimmer, und wenn das Kochen mit Kalilauge längere Zeit fortgesetzt wurde, so findet alsbald Violettfärbung statt. Diese Violettfärbung rührt von dem durch Kochen des Antifebrins mit Kalilauge abgespaltenen Anilin her. Mit Anilin direkt erhielt Vulpius jedoch stets sofort die Violettfärbung und nie vorher, auch nicht bei den geringsten Mengen von Anilin, die beim Antifebrin beobachtete Gelbfärbung. Ob diese Gelbfärbung etwa gebildetem Flavanilin, das sich durch Erhitzen von Antifebrin mit Zinkchlorid bildet und durch gelbe Farbe, sowie moosgrüne

Fluoreszenz ausgezeichnet ist (Fischer und Rudolph), zukommt, ist noch nicht entschieden.

Zum Nachweise des Antifebrins, besonders auch im Harn nach Antifebringebrauch, empfiehlt Vulpius eine andre Reaktion (die bekannte Indopheninreaktion). Der durch Verdunstung etwas eingeengte Harn wird mit Salzsäure einige Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand des Ätherauszuges in Wasser aufgenommen, einige ccm wässerige Phenollösung und hierauf eine halb so grofse Menge 1prozentige Chlorkalklösung zugefügt. Es entsteht eine zwiebelrote Färbung, die durch Zusatz von Ammoniak in sehr schönes Blau übergeht (Indopheninreaktion).

Bei nicht sehr dunkelgefärbten Harnen kann die Ausschüttelung mit Äther auch weggelassen und der mit Salzsäure gekochte Harn in angegebener Weise direkt weiter behandelt werden (Müller und Vulpius).

Mit reinem Antifebrin gelingt die Indopheninreaktion bereits mit 0,2 mg. (*Apothekerztg.* 1887. 153. *Pharm. Centralh.* 1887. 249.)

Über einige Farbenreaktionen der Arsensäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure und arsenigen Säure, sowie des Antimonoxydes, von Lucian Lévy. Im Anschlusse an eine frühere Mitteilung teilt der Verf. folgende Resultate mit:

Reagenzien	Färbung durch		
	Arsensäure	Vanadinsäure	
		vor der Einwirkung von Wasser	nach der Einwirkung von Wasser
Morphin	Null	Null	Rosa, dann grün.
Kodeïn	„	Schwachgrün	Violetter Niederschlag, löslich in übersch. Wasser.
Phenol	„	Sepia	Sepia.
Thymol	Sepia	Gelblich	Rosa.
α-Naphtol	Grün	Grün	Hellgrün.
β-Naphtol	Braun	„	„
Resorcin	Sepia	Schwärzlichgrün	Violett.
Hydrochinon	Geblich	Gelbgrün	Grün.
Brenzkatechin	Graugrün, dann amethystrot	Schwarzgrün	„
Pyrogallol	Braun	Sepia	Rosa.
Salicylsäure	Null	Null	Grün.
m-Oxybenzoësäure	„	„	Rosa.
Gallussäure	„	„	Grünlich.

Alle Farbenreaktionen der arsenigen Säure werden durch Wasser zerstört, nur die durch Brenzkatechin bewirkte nicht; in diesem Falle entsteht eine grüne Flüssigkeit, welche sich später entfärbt und einen grünen Niederschlag abscheidet. Molybdänsäure färbt nur einige der oben genannten Körper; Morphin wird rosa, Resorcin Sepia, Kodeïn und die Naphtole grün. Alle andern Reagenzien geben bei Gegenwart von Wasser einen grünen Niederschlag. Man erkennt aus der obigen Tabelle, daſs man leicht und in bestimmter Weise folgende Körper nachweisen kann:

1. Arsensäure im Gemenge mit Phosphorsäure und Vanadinsäure durch Brenzkatechin.

2. Letzteres im Gemenge mit seinen Isomeren durch Arsensäure.

3. Vanadinsäure im Gemenge mit Molybdänsäure und Phosphorsäure durch Resorcin. Die phosphorige Säure, Wolframsäure und Borsäure üben keine Einwirkung, aber das Wismut und Antimonoxyd, sowie die arsenige Säure geben folgende Farbenreaktionen:

Reagenzien	Färbung durch		
	Wismutoxyd		Antimonoxyd und arsenige Säure
	vor der Einwirkung von Wasser	nach der Einwirkung von Wasser	
Morphin	Blaſsrosa	Null	Null.
Kodeïn	„	„	Sehr blaſslila, nur mit arsenig. Säure.
Phenol	Null	Rosa	Sehr blaſsrosa.
α-Naphtol	„	Null	Grün.
β-Naphtol	„	„	Gelb.
Resorcin	„	Orange	Sepia.
Hydrochinon	„	Null	Null.
Brenzkatechin	Grünlich	Dunkelgrün	Fleischrot.
Salicylsäure	Grün, fast schwarz	Null	„
Isomere der vorigen	Null	„	Null.

Diese Tabelle zeigt, daſs die Arsenate von den Arseniten durch Brenzkatechin unterschieden und die Zinnsäure durch α-Naphtol und Wasser bei Gegenwart von Arsen, Antimon und Wismut nachgewiesen werden können. (*Journ. Pharm. Chim.* **15**. 305—7. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 603.)

Empfindlichkeit der Reagenspapiere, von Eugen Dieterich. Gelbes Curcuma- und rotes Lackmuspapier bewahren, wie die Versuche ergeben haben, ihre Empfindlichkeit beim Lagern unverändert; blaues Lackmuspapier gewinnt mit der Zeit an Empfindlichkeit. Eine Probe solchen Papiers, welches Schwefelsäure in einer Verdünnung von 1 : 10000 anzeigte, wurde nach 5 Monate langem Lagern durch Säure

von 1 : 30000 noch deutlich gerötet. Bei einem andren Papier stieg die Empfindlichkeit von 1 : 24000 nach 7 Monaten auf 1 : 60000. Hierdurch angeregt, wurde der Versuch gemacht, Lackmuspapier zu bereiten, welches gleich nach der Fabrikation eine höhere Empfindlichkeit besitzt, als das gewöhnliche. Es gelang, ein rotes Lackmuspapier mit 1 : 60000, ein blaues mit 1 : 40000 und ein Curcumapapier mit 1 : 35000 herzustellen. (*Chem. Centr.-Bl.* 1887. 599.)

Bequeme Methode zur Entwickelung reinen (arsenfreien) Schwefelwasserstoffs[1], von R. Fresenius. Bekanntlich ist durch Glühen von Gips mit Kohle, mit oder ohne Zusatz von Roggenmehl, bereitetes Schwefelcalcium ein Präparat, aus welchem man durch Einwirkung verdünnter Salzsäure reines, namentlich auch arsenfreies Schwefelwasserstoffgas entwickeln kann. Es ist jedoch nicht ganz leicht, mit Hilfe desselben einen gleichmäſsigen und regulierbaren Gasstrom zu erhalten und dies gelingt nur dann ziemlich gut, wenn man die Salzsäure aus einem mit Glashahn versehenen Trichter in die das mit Wasser übergossene Schwefelcalcium enthaltende Gasentwickelungsflasche eintropfen läſst und genügend umschüttelt.

Diese Schwierigkeit läſst sich aber sehr einfach beseitigen, wenn man das von Cl. Winkler zur Entwickelung von Chlorgas aus Chlorkalk angewandte Prinzip auf Schwefelcalcium überträgt.

Man reibt zu dem Behufe 4 Teile Schwefelcalcium mit 1 Teil gebranntem Gips innig zusammen, setzt so viel Wasser zu, daſs man einen ganz dicken Brei erhält, bringt diesen in flache, viereckige Papierkapseln, ebnet ihn mit einem Porzellanpistell und läſst die Masse erhärten. Die aus den Kapseln genommenen, etwa 15 mm dicken, noch feuchten Scheiben zerschneidet man zu Würfeln und trocknet dieselben in gelinder Wärme. Während diese Darstellungsart der Würfel für die Herstellung derselben im Laboratorium vollkommen genügt, dürfte die von Winkler empfohlene zur Darstellung in gröſserem Maſsstabe vorzuziehen sein.

---

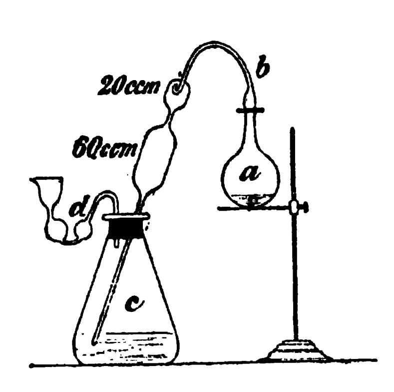
[1] Denselben Vorschlag macht G. Neumann bezüglich der Entwickelung von schwefliger Säure und Sauerstoff mit Hilfe des Kippschen Apparats. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 1887. 1584.)

Derselbe wendet Würfel aus einem Gemisch von 3 Teilen Calciumsulfit und 1 Teil Gips an und teilt mit, daſs 0,5 kg Würfel mit roher konzentrierter Schwefelsäure einen ungefähr 30 Stunden andauernden Gasstrom erzeugen, welcher jederzeit abgestellt und augenblicklich wieder hervorgerufen werden kann. Auch zur Darstellung von Sauerstoff eignet sich dieses Verfahren. Man beschickt hierzu den Kippschen Apparat mit einem ebenfalls zu Würfeln vereinigten Gemisch von 2 Teilen Baryumsuperoxyd, 1 Teil Braunstein und 1 Teil Gips. Als Entwickelungsflüssigkeit verwendet man mit Vorteil Salzsäure von 1,12 spez. Gew., welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Da sich neben dem Sauerstoff auch geringe Mengen Chlor entwickeln, ist es nötig, das entbundene Gas mit Alkali zu waschen, was ja auch bei der bekannten Darstellung aus Kaliumchlorat geschehen muſs.

Es ist nicht ratsam, bei der Anfertigung der Würfel den Gips durch Stärke oder ähnliche Bindemittel zu ersetzen.

Zur Zersetzung des Präparats kann man sehr gut einen KIPPschen Gasentwickelungsapparat benutzen, unter Anwendung verdünnter Salzsäure (1 Volumen Salzsäure von 1,12 spez. Gewicht, 1 Volumen Wasser). Die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases erfolgt dann leicht und gleichmäſsig. Die Würfel zerfallen längere Zeit nicht. Nach Auflösung des Schwefelcalciums sinkt der Gips in der Salzsäure nieder und setzt sich auf dem Boden des Apparats ab. Der Gasstrom läſst sich ganz nach Belieben regulieren, auch durch Schlieſsung des Hahns stets unterbrechen. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 339.)

Destillationsapparat für jodometrische Arbeiten, von R. SCHÜTZE. Dem weniger Geübten boten die für Jodometrie im Gebrauche befindlichen Destillationsapparate immer in ihrer Handhabung einige Schwierigkeiten. Nachbeschriebener Apparat sucht diese zu umgehen und wird seit 2 Semestern im Laboratorium zu Erlangen mit Vorteil gebraucht. Selbstverständlich eignet er sich auch für andre analytische Bestimmungen, bei denen die Destillation in Betracht kommt.



Das Kölbchen *a* (60 ccm) liegt auf einem Drahtnetze und dient zur Aufnahme der das Halogen entwickelnden Substanzen, es ist in das Destillationsrohr *b* gut eingeschliffen. In die obere Kugel des letzteren (20 ccm fassend) mündet das seitlich hakenförmig gebogene Röhrchen, die darunter befindliche Blase faſst 50 bis 60 ccm. Das Destillationsrohr führt durch einen zweifach durchbohrten paraffinierten Kork- oder Gummistopfen in den ERLENMEYER-Kolben *c* (250—300 ccm groſs) und taucht dort so tief in die absorbierende Flüssigkeit ein, daſs nicht mehr als etwa 40—50 ccm davon aufgenommen werden können. Der Stopfen trägt noch die Sicherheitsröhre *d*, welche die Verbindung des Kolbeninhalts mit der Luft herstellt und soviel Absorptionsflüssigkeit enthält, daſs die mittlere Verbindung abgeschlossen ist.

Nach beendigtem Austreiben des Halogens aus *a* wird durch Nachspülen von *b* und *d*, sowie des Stopfens die gesamte Flüssigkeit im Kolben *c* sofort titriert.

Zur Verhinderung des festen Haftens von *a* an *b* an der Schliffstelle wird diese mit einer Spur Talk eingerieben. Ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus *c* nach *a* ist selbst beim Wegnehmen der Flamme während der lebhaftesten Destillation unmöglich, da die nach der oberen Kugel etwa mit zurückgerissene Flüssigkeit an der Hakenröhre zerschellt und dann der Luft freien Zutritt nach *a* gestattet. Da die Zwischenlage organischer Substanzen zwischen *a* und *b* vermieden ist,

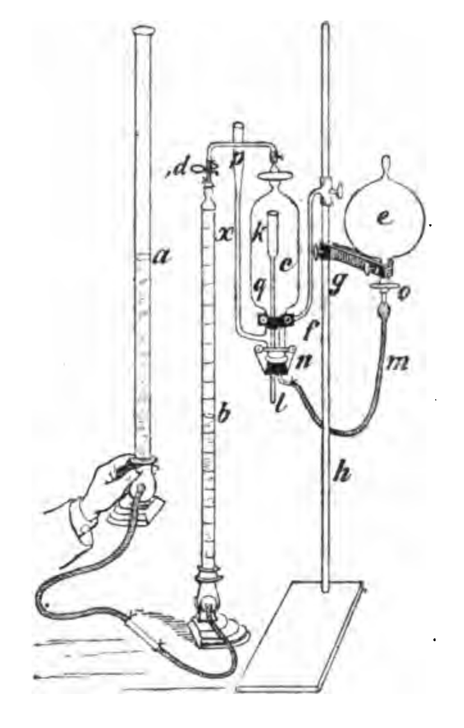
und ferner die aus *c* aufsteigenden Joddämpfe in *d* gebunden werden, sind Verluste auf das äufserste Mafs beschränkt.

Beiläufig mag noch bemerkt sein, dafs mit einem Kölbchen *a* mehr als 60 Destillationen ausgeführt werden konnten.

Durch Einstellen des Erlenmeyer-Kolbens in kaltes Wasser kann eine allenfalls nötige Kühlung bewirkt werden.

Die Anfertigung des Apparates hat die Firma F. A. Kühnlenz in Frauenwald (Thüringen) übernommen. (*Pharm. Centralh.* 1887. 295.)

Zur Analyse der Sprengstoffe, von Walther Hempel. Hempel beschreibt die Einrichtung eines Apparates, welcher die Analyse von Sprengstoffen wesentlich vereinfacht und erleichtert. Die Anordnung ist aus der beigegebenen Zeichnung leicht ersichtlich. Wesentlich neu ist daran, das an das Entwickelungsgefäfs unten seitlich angesetzte Glasrohr *x* und der Glashahn *i*, an dessen Stelle sich in den früheren Publikationen ein Quetschhahn befand. Durch diese Einrichtung ist man imstande, den Apparat erst vollständig zusammenzustellen und nachträglich die Schwefelsäure zu der Substanz und dem Quecksilber zu bringen.



Um mit diesem Apparat die Wertbestimmung eines Dynamits und so weiter vorzunehmen, füllt man zunächst die Kugel *e*, während der Hahn *o* geschlossen ist, vollständig mit Quecksilber, hierauf steckt man das Röhrchen *k*, in welches die zu untersuchende Substanz vorher eingewogen sein mufs, in den Gummistopfen und setzt den Apparat in der aus nebenstehender Figur ersichtlichen Weise zusammen, die Gasbürette wird jedoch zunächst nicht damit verbunden. Durch Öffnen der Hähne *o* und *i* und entsprechendes Heben der Kugel *e* wird dann das Entwickelungsgefäfs *c* vollständig mit Quecksilber gefüllt und dann der Hahn *i* geschlossen. Giefst man hierauf in den Rohransatz *x* die zur Zersetzung nötige Schwefelsäure, so kann man leicht durch Senken der Kugel *e* dieselbe in das Entwickelungsgefäfs einsaugen. Durch Schliefsen des Hahnes *o* kann man jeden Augenblick das Einströmen der Schwefelsäure unterbrechen und so mit der gröfsten Leichtigkeit den Übertritt von Luft vermeiden.

Man stellt hierauf in dem Apparat durch Heben der Kugel *e*

und Öffnen des Hahnes *o* den Atmosphärendruck her und schüttelt so lange, bis bei geschlossenem Hahn *o* nach erneutem Schütteln in *x* kein Steigen des Quecksilbers mehr zu beobachten ist. Bleibt zwischen 2 Schütteloperationen der Quecksilberspiegel bei geschlossenem Hahn *o* in *x* in gleicher Höhe stehen, so ist die Reaktion beendet. Es ist zweckmäſsig, das Röhrchen *k*, welches zur Aufnahme der Substanz dient, nur eben so tief zu wählen, als es nötig ist, damit dieselbe darin Platz hat; es ist darum vorteihaft, Röhrchen von verschiedener Gröſse zur Hand zu haben, welche dem mehr oder weniger groſsen Volumen der Untersuchungsobjekte entsprechen.

Ist die Gasentwickelung beendet, so verbindet man die mit Quecksilber gefüllte und vorher mit ganz wenig Wasser befeuchtete Bürette mit dem Entwickelungsgefäſs und führt das Stickoxyd durch Öffnen der Hähne *o*, *i* und *d* und Heben der Kugel *e* in die Bürette über. Unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes wird dann das Gasvolumen in bekannter Weise gemessen und berechnet.

Um den Apparat zu reinigen, läſst man zunächst das Quecksilber möglichst vollständig in die Kugel *e* zurücktreten, schlieſst den Hahn *o*, öffnet hierauf den Gummistopfen des Entwickelungsgefäſses und taucht es in ein untergestelltes groſes Becherglas mit Wasser, um das zurückgebliebene Quecksilber von der Schwefelsäure zu trennen und nicht verloren gehen zu lassen. Nach dem Trocknen des Wägeröhrchens *k* und des Entwickelungsgefäſses ist der Apparat zu einem neuen Versuche bereit.

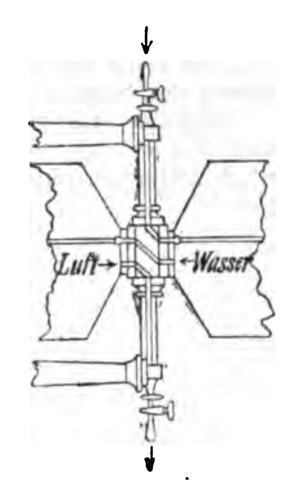
Hat man nun eine Erwärmung der Gasbürette durch die Hände vermieden, so kann man die Messung nach sehr kurzem Stehen vornehmen. Die Ablesungen sind natürlich vollständig scharf, da in die Gasbürette keine Schwefelsäure kommen darf. (*Zeitschr. f. anal. Chem* 1887. 312.)

Doppelaspirator, von Hugo Schiff und C. Marangoni. Der erste Doppelaspirator ist vor gerade einem halben Jahrhundert von C. Brunner beschrieben worden, und vor nahezu 30 Jahren war es dem einen der Verf. noch beschieden, mit demselben ersten Brunnerschen Apparat in Bern Gasanalysen auszuführen. Seitdem sind sehr viele Formen dieses Aspirators vorgeführt worden; in letzter Zeit von R. Muencke und von A. Gawalowski solche, welche zur fortgesetzten Wirkung nur der Umdrehung der Gefäſse ohne Wechsel von Röhrenverbindungen bedürfen. Muencke hat hierzu seitliche Verbindungen und einen besonders konstruierten Hahn nötig, während Gawalowski seinen Zweck mit Anwendung von 4 Ventilen erreicht.

In einem Doppelaspirator, welchen die Verfasser vor nunmehr 20 Jahren vom Tecnomasio italiano in Mailand haben ausführen lassen, glauben sie diesen Zweck in sehr viel einfacherer Weise erreicht zu haben, nämlich mit einer schief durchbohrten feststehenden Achse, d. h. mit dem System, wonach Greiner & Friedrichs in Stützerbach

jetzt im Zapfen schief durchbohrte Glashähne anfertigen lassen. — Die untenstehende Figur ist übrigens ohne weiteres verständlich.

Die feststehende, schattiert gezeichnete Achse ist in der Mitte 4 cm dick. Die Röhren und Verbindungen haben gegen 6 mm im Lichten. Die Gefäſse sind an die um die Mitte der Achse drehbare Hülse angeschraubt und haben an der andren Seite einen gleichen abschraubbaren Verschluſs. Die inneren Röhren reichen bis auf den Boden der Gefäſse. Es mag dem Apparat zur Empfehlung dienen, daſs er sich in einer bereits 20jährigen Dienstzeit bewährt hat und daſs er nicht nur im kleinen Maſsstab arbeitet, denn jedes der Gefäſse enthält 20 Liter. Eine in der Mitte der hölzernen Bodenplatte angebrachte, kleine, federnde Vorrichtung hält die Gefäſse in senkrechter Richtung fest und kann, behufs Umdrehung der Gefäſse, mit einem Fingerdruck leicht ausgelöst werden.



Ein ähnlicher Apparat, aber mit 4 Zwischenverbindungen und je 2 inneren Röhren in jedem Gefäſse, ist von G. Roster in seinem Buche: *Il pulviscolo atmosferico ed i suoi microrganismi.* Firenze. 1885. pag. 273 beschrieben und abgebildet worden. Es ist den Verfassern bekannt, daſs der Rostersche Apparat ebenfalls bereits eine 20jährige Probezeit hinter sich hat.

In dem Doppelaspirator sind sämtliche Röhren, Achsenstücke und Gefäſse durch Schrauben vereinigt, so daſs der Apparat nötigenfalls leicht und rasch zerlegt und gereinigt werden kann. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 331.)

Apparat zur volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure in den Karbonaten, von D. Siderski. Die nebenstehende Abbildung stellt einen Apparat zur Kalkbestimmung in Knochenkohle, sowie zur Untersuchung irgend eines Karbonats dar.

Durch seine groſse Einfachheit unterscheidet sich der neue Apparat von den bisher bekannten ähnlichen Apparaten von Scheibler, Finkener, Salleron etc. ganz wesentlich, und bietet die neue Konstruktion viele Vorzüge. Jedes Holzstativ ist ganz weggelassen worden, da die zur Messung der ausgeschiedenen Kohlensäure dienende, graduierte Röhre *B* in einem mit Wasser gefüllten Glascylinder *A* aufgehängt und durch den den Glascylinder schlieſsenden Korkstöpsel festgehalten wird. Dadurch ist eine Beschützung des Gases vor etwaigem Temperaturwechsel, sowie eine gleichzeitige Vereinfachung des Apparats erzielt worden.

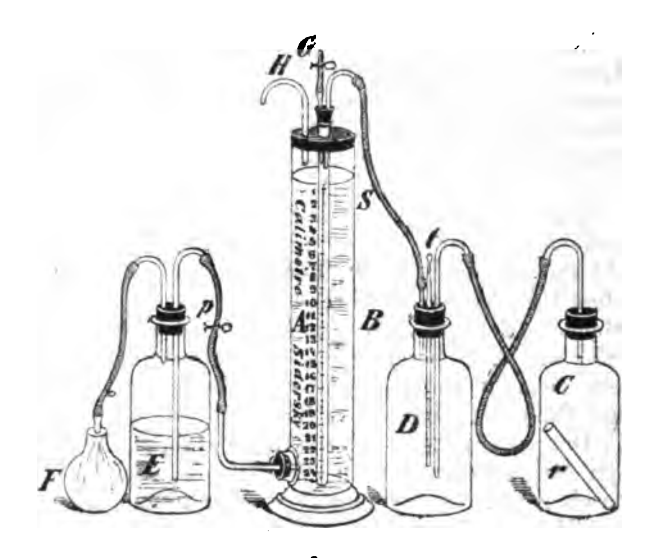
Die Handhabung des Apparats ist äuſserst einfach. Die zu untersuchende Substanz wird in die Entwickelungsflasche *C* gebracht,

und darauf das mit Salzsäure gefüllte kleine Kautschukgefäſs *r* vorsichtig in *C* gestellt.[1]

Man schlieſst alsdann die Flasche *C* mit dem einfach durchbohrten Kautschukpfropfen, durch dessen Bohrung ein Glasrohr geht, welches die Verbindung mit dem Gassammler *D* vermittelt.

Der Stöpsel des Gassammlers *D* ist 3fach durchbohrt. *D* ist mit *C* durch ein langes Glasrohr mit Kautschukschlauch und mit *B* durch ein kurzes Rohr mit langem Kautschukschlauch verbunden. Die dritte Bohrung des Stopfens trägt ein Thermometer *t*.

Nachdem die zu untersuchende Substanz in die Flasche *C* gebracht worden ist, öffnet man den im Stöpsel der Meſsröhre *B* befindlichen Quetschhahn *G*, sowie einen in der unteren Tubulierung des



Glascylinders *A* befindlichen Gummischlauch mit Quetschhahn *p*, welcher mit einem Wasserreservoir *E* verbunden ist, und drückt den Ballon *F*, um das Wasser in *A* und *B* bis zum Nullpunkt der Meſsröhre *B* aufsteigen zu lassen. Man schlieſst alsdann die Quetschhähne *G* und *p*, gibt der Entwickelungsflasche *C* eine schiefe Stellung, um die Substanz mit der Salzsäure in Berührung zu bringen, und schüttelt die Flasche *C* einige Zeit, bis alles Gas nach *D* übergegangen ist und die dort verdrängte Luft in die Meſsröhre *B* gelangt und das Wasser verdrängt. Durch Öffnen des Quetschhahns *p* bringt man den Wasserstand in *A* und *B* auf genau denselben Punkt, liest das durch das entwickelte Gas verdrängte Volumen ab, beobachtet gleichzeitig die Temperatur des entwickelten Gases in *D* und notiert beide Zahlen.

---

[1] Manche werden es vielleicht vorziehen, die Salzsäure mittels einer Pipette einflieſsen zu lassen und darauf die in einem kleinen aber hohen Porzellantiegel befindliche Substanz vorsichtig hineinzubringen.

Da die Teilung der Meſsröhre *B* genau dieselbe ist wie die des SCHEIBLERschen Apparates, so kann man die gesuchte Kohlensäure, den kohlensauren Kalk oder sonstige Karbonate mittels der von SCHEIBLER berechneten Tabelle finden.

Dieser Apparat wird unter dem Namen „Calcimètre-Siderky" von der Firma PAUL ROUSSEAU & Cie. in Paris fabriziert. Jedem Exemplar ist eine Beschreibung beigelegt, welche gleichzeitig die Tabellen für Kohlensäure, kohlensauren Kalk und Knochenkohle enthält. Um die Karbonate des Kalis, Natrons, Baryts, Strontians und der Magnesia zu finden, sind Faktoren angegeben, mit welchen die gefundene Kohlensäure zu multiplizieren ist, um das gewünschte Resultat zu erhalten.

Für gewisse Zwecke, namentlich für Zementuntersuchungen, wird der oben beschriebene Apparat in vergröſsertem Maſsstabe geliefert, so daſs die Meſsröhre *B* 250 ccm statt 100 enthält; jeder Grad ist alsdann 10 ccm und gestattet der Apparat das Arbeiten mit einer gröſseren Substanzmenge. Selbstverständlich ist alsdann das abgelesene Volumen durch 2,5 zu dividieren, bevor man die Tabellen benutzen kann. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 336.)

3. Gesundheitspflege.

Ernährung des Kindes im ersten Lebensjahre, von SCHMIDT. In einem Vortrage der in Bonn abgehaltenen Generalversammlung des Niederrheinischen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege demonstrierte Verf. den SOXHLETschen Milchkochapparat und stellte zum Schlusse folgende Thesen auf:

1. Ein Verfahren, welches frische Kuhmilch keimfrei macht und bis zum Verbrauch auch sicher keimfrei erhält, würde einen groſsen Teil der Verdauungskrankheiten, welche 40—60 p. z. aller Todesfälle bei Kindern unter einem Jahre herbeiführen, sicher verhüten. Diesen Anforderungen entspricht bis heute am besten das SOXHLETsche Milchkochverfahren.

2. Wenn auch die Kosten des SOXHLETschen Milchkochapparats geringe und die Handhabung desselben eine verhältnismäſsig einfache ist, so darf man doch bei dem ärmeren Teile der Bevölkerung die Anwendung und genaue Durchführung dieses Verfahrens nicht erwarten. Im Interesse der öffentlichen Gesundheitspflege wäre daher die Einrichtung von Zentralstellen erwünscht, in welchen die nach dem genannten Verfahren zur unmittelbaren Darreichung an Säuglinge vorbereitete Milch abgegeben würde. Es liegt hier ein dankbares und erfolgverheiſsendes Arbeitsfeld vor für wohlthätige Vereine. (*C.-Bl. f. allg. Gesundh.-Pfl.* 6. 86—88. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 595.)

Litteratur.

Handbuch der organischen Chemie, von F. BEILSTEIN. 2. Aufl. Hamburg und Leipzig, LEOPOLD VOSS.

Von diesem schon früher mit hoher Anerkennung erwähnten Werke liegt bereits die 23. Lieferung (Band II, Lieferung 7) vor, enthaltend die Phenole, Thiophenole, Phenolsulfonsäuren und Phenolschwefelsäuren. Das Werk hat noch dadurch an Wert gewonnen, daſs der Verfasser auf jeder Seite das Datum, an welchem er den betr. Artikel vollendete, angegeben hat. Wir enthalten uns jeder weiteren Anpreisung des Werkes, da es ja doch bereits in den Händen aller Fachgenossen sein und einen der wichtigsten Bibliothekbestandteile bilden muſs. Rühmend hervorzuheben und andern Autoren und Verlegern als Beispiel vorzuführen ist das pünktliche Erscheinen der einzelnen Lieferungen. A.

Lehrbuch der Physiologie, begründet von WAGNER, fortgeführt von FUNKE, neuherausgegeben von GRÜNHAGEN. 13. Lieferung. (Schluſs des Werkes.) Hamburg und Leipzig, Verlag von LEOPOLD VOSS.

Das mit der vorliegenden Lieferung pünktlich zur versprochenen Zeit abgeschlossene Werk, dessen wir schon wiederholt erwähnten, entspricht in jeder Beziehung den gestellten Erwartungen und wollen wir es nicht unterlassen, Fachgenossen, welche sich in physiologischen Fragen zu orientieren wünschen, nochmals auf das ebenso klare und leichtfaſsliche, wie grundliche Werk zu verweisen. Eine übersichtliche Einteilung, sowie ein ausführliches Register erleichtern die Orientierung in jeder Beziehung. A.

Kleine Mitteilungen.

Bierproduktion in Bayern. Im Jahre 1886 bestanden in Bayern 5341 Brauereien, hiervon 4762 private, 39 Aktien- und 540 kommunale; gegen das Jahr 1885 weniger 28. Dieselben verbrauchten an Malz 5746550 Hektoliter (mehr 235665 Hektoliter). Bier wurde erzeugt 12841946 Hektoliter (mehr 427749 Hektoliter); Waizenbierbrauereien standen im Betriebe 1638 (mehr 20) bei einem Malzverbrauch von 56783 Hektoliter (mehr 484 Hektoliter); Bier wurde erzeugt 248169 Hektoliter (mehr 2261 Hektoliter). Gesamtmalzverbrauch sämtlicher Brauereien 5803333 Hektoliter (mehr 236149 Hektoliter). (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1887. 808.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 28. VII. Jahrgang. 16. Juli 1887.

Vereinsnachrichten.

Bezüglich des Vertrages zwischen dem Verein analytischer Chemiker und der Schlesischen Lebensversicherungsgesellschaft zu Breslau hat die Generaldirektion der letzteren Gesellschaft aufser den schon jetzt dem Verein bewilligten Vorteilen noch ein weiteres Entgegenkommen unsern Mitgliedern gegenüber an den Tag gelegt.

Bei einer Versicherungsdauer von 5 Jahren will dieselbe nach Ablauf dieser Zeit eine Gewinnbeteiligung von 30 p. z. des Reingewinns gewähren und soll von dem letzteren nur 25 p. z. von der Prämie für Verwaltungskosten in Abzug gebracht werden.

Wir hoffen, dafs diese äufserst kulante Offerte unsre verehrten Mitglieder mehr als bisher veranlassen wird, von den gebotenen Vorteilen unsers Vertrages Nutzen zu ziehen.

C. Schmitt, Präsident. J. Skalweit, Geschäftsführer.

Original-Abhandlungen.

Mitteilungen aus dem städtischen Laboratorium in Stuttgart.

1. Analyse der Blütenstände von Bassia oleracea und andrer Bassiaarten.

Vor einigen Jahren wurden, wie in den Tagesblättern zu lesen war, grofse Quantitäten der Bassiablüten, welche in Indien zur Bereitung alkoholischer Getränke benutzt werden, bei uns eingeführt, vielleicht um sie in ähnlicher Weise für die alkoholische Gärungstechnik zu verwenden. Eine Königliche Hauptzollbehörde hatte die

Güte, dem städtischen Laboratorium gröfsere Mengen dieser Blüten zur Verfügung zu stellen, so dafs neben der Analyse auch einige Gärversuche angestellt werden konnten.

Die Blüten dieser Sapotacee sind von bräunlichgelber Farbe, fleischiger Konsistenz und von süfsem, an Brustbeeren (jujubae) erinnerndem Geschmack. Der wässerige, aus 1 g lufttrockenen Blüten auf 100 ccm Flüssigkeit hergestellte Auszug zeigt schwache Opaleszenz und besitzt eine hellgelbe Farbe, schwach säuerlich süfsen Geschmack und einen eigentümlichen Geruch, welch letzterer ganz besonders auch in der vergorenen Flüssigkeit sich bemerkbar macht. Die Lösung von 1,661 g getrockneten Blüten in 200 ccm Wasser reagiert schwach sauer und erfordert zur Sättigung 6 ccm Zehntelnormalnatron. Auf Weinsäure berechnet, ergeben sich 45 mg, was 2,7 p. z. der getrockneten Blüten entspricht.

Aufser Weinsäure wurden auch Spuren von Zitronensäure nachgewiesen.

Die Lösung ist linksdrehend. Die Rotation einer 10prozentigen Lösung lufttrockener Blüten — d. h. 10 g mit 100 ccm Wasser extrahiert — beträgt — 0,75° W.

Bezüglich der quantitativen Analyse ist zu bemerken, dafs der Zucker mittels Kupfertartratlösung nach ALLIHN, das Extrakt aber nach der für Wein vereinbarten Methode, 2½stündiges Trocknen des Abdampfungsrückstandes bei 100°, bestimmt wurde.

Analyse:

Wassergehalt der Blüten	16,93 p. z.
Trockensubstanz	83,07 p. z.
darin:	
Mineralbestandteile	2,91 p. z.
Kali	0,84 p. z.

100 g getrocknete Blüten liefern:

Extrakt	89,1 g
darin:	
Zucker	58,32 g
Weinsäure	1,7 g
Mineralbestandteile	1,8 g

Für die Gärversuche wurde nun eine Extraktlösung aus 250 g Blüten und 2 l Wasser hergestellt und in einem geeigneten, mit Gärrohr versehenen Gefäfs, unter Zusatz von wenig Hefe, bei mittlerer Temperatur zum Vergären gebracht.

Die Analyse der vergorenen Flüssigkeit ergab für 100 ccm dieses „Bassiaweins" folgende Resultate:

Alkohol	3,82 g	
Extrakt	1,698 g	
Mineralbestandteile	0,213 g	
Kali	0,10 g	
Gesamtsäure	0,615 g	als Weinsäure berechnet.

Auch dem alkoholischen Destillate kommt derselbe eigentümliche, jedoch nicht an Fuselöl erinnernde Geruch zu. Eine aus 20 g lufttrockener Blüte für 200 ccm Flüssigkeit bereitete vergorene Lösung wurde, nachdem der Alkohol aus der alkalischen Lösung verjagt war, unter Zusatz von Phosphorsäure destilliert, um zu prüfen, ob neben Essigsäure noch andre flüchtige Säuren ermittelt werden könnten, auf welche etwa der erwähnte Geruch, welchen auch die vergorene Flüssigkeit zeigt, zurückzuführen wäre.

In dem Destillat, von welchem 10 ccm zur Sättigung 12,2 ccm Zehntelnormalnatron erforderten, konnte jedoch neben Spuren von Essigsäure nur Bernsteinsäure nachgewiesen werden.

Einer ausgedehnteren Verwendung dieser Drogue zur Herstellung alkoholischer Getränke dürfte der wenig zusagende Geruch und Geschmack der vergorenen Flüssigkeit im Wege stehen.

Unsre Beobachtungen würden also hinsichtlich des unangenehmen Geruchs und Geschmacks des Gärungsprodukts, wie auch des Destillats im wesentlichen mit den von Elworthy (*Repert.* 1887. Nr. 13) gemachten Angaben übereinstimmen.

---

2. Konkretionen in Kochs' Fleischpepton.

In diesem Präparate finden sich kleine, bisweilen schon mit unbewaffnetem Auge bemerkbare Konkretionen, die in einem gegebenen Fall, wie mir von einem befreundeten Arzte mitgeteilt worden ist, für Kochsalz gehalten worden sind.

Im städtischen Laboratorium wurden nun längere Zeit hindurch Peptonlösungen (auf 1 Gewichtsteil Pepton 3 bezw. 5 Gewichtsteile Wasser) bereitet; hierbei hat sich immer aus den Lösungen ein grobkörniges, kristallinisches Pulver abgesetzt, das auf Zusatz reichlicher Mengen Wasser nicht in Lösung gebracht werden konnte. Dieses Pulver knirscht beim Zerbeifsen zwischen den Zähnen und ist geschmacklos; in verdünnten Säuren löst es sich leicht auf. In der Lösung sind Bittererde, Ammoniak und Phosphorsäure nachzuweisen, Kalk dagegen nicht; die essigsaure Flüssigkeit wird wenigstens durch oxalsaures Ammoniak nicht getrübt.

30 g des Peptons, wie es in den Handel kommt, gaben 0,057 bezw. 0,049 g bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Phosphat; das Pepton enthält also im Mittel 0,17 p. z. dieser Verbindung.

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure wurde das bei 100° C. getrocknete Phosphat in wenig mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst und durch molybdänsaures Ammon gefällt. Aus dem Niederschlage wurde die Phosphorsäure in bekannter Weise als Ammonium-Magnesiumphosphot abgeschieden, geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen.

0,049 g des bei 100° C. getrockneten Phosphats gaben 0,035 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,022 Phosphorsäure; auf das ursprüngliche Phosphat (0,049 g) berechnet, gibt dies **45,71** p. z.

Phosphorsäure (P_2O_5). Der Rechnung nach erfordert das bei 100° getrocknete Ammonium-Magnesiumphosphat 44,88 p. z. P_2O_5.

Die in dem Kochsschen Fleischpepton enthaltenen Konkretionen bestehen somit aus Ammonium-Magnesiumphosphat.

Stuttgart, im Juni 1887.

Dr. A. Klinger. Dr. A. Bujard.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Auffindung und Bestimmung von Thallium und Platin, von H. N. Warren. Bei Erhitzung einiger Platindrähte zur Rotglut fand der Verf., dafs einige dieser Drähte die Flamme des Bunsenbrenners intensiv grün färbten. Die spektroskopische Untersuchung zeigte, dafs das von dem weifsglühenden Draht erzeugte Licht ausschliefslich den für Thallium charakteristischen grünen Streifen hervorbrachte. Die dünneren Drähte gaben im allgemeinen die intensivste Flammenfärbung, wahrscheinlich deshalb, weil sie leichter in der Hitze weich werden.

Allein auch Muster von Platinblech lieferten die gleichen Reaktionen und gaben in den meisten Fällen eine schwache Grünfärbung, nur in ganz einzelnen Fällen blieb diese Färbung aus. Zur Bestimmung der Menge des Thalliums wurden 10 g der einzelnen Muster in Königswasser gelöst, auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig destilliertem Wasser aufgenommen, schwach mit Salpetersäure angesäuert und zur Fällung des Thalliums als Thalliumjodid mit einigen Tropfen Jodwasserstoffsäure versetzt.

Der Niederschlag wird einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und zur Entfernung von etwa vorhandenem freien Jod gut mit Alkohol gewaschen. Man nimmt denselben darauf vom Papier unter Zuhilfenahme einer kleinen Menge Alkohol fort, spült ihn in eine gewogene Platinschale und trocknet bei 100°. Der Gahalt des Platins an Thallium schwankt zwischen 0,02 und 0,1 p. z., und zwar enthielten die Platindrähte am meisten, Platinblech am wenigsten Thallium.

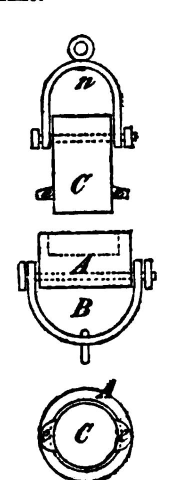
Versuche über das Verhalten von Platinlegierungen mit Thallium führten zu dem Resultat, dafs 0,5 p. z. Thallium das Platin so vollständig spröde machen, dafs es zur Herstellung von Draht entschieden unbrauchbar ist, und dafs selbst 0,1 p. z. die Streckbarkeit und Dauerhaftigkeit des Platins erheblich beeinträchtigen, während nur 2 p. z. das Platin so verändern, dafs es bei Rotglühhitze leicht schmilzt. (*Chemical News*. 1887. 241.)

Neuer Apparat zur Untersuchung von Leim, von FRANZ MAXIMILIAN HORN. Der untere Teil des Apparats setzt sich aus einem Stahlkörper *A*, welcher einen Hohlcylinder von 44 mm Durchmesser zur Aufnahme des Leims besitzt, und aus einem Bügel *B* zusammen. Der Bügel kann durch einen Bolzen, welcher auf einer Seite einen Schraubenkopf trägt, beliebig entfernt und befestigt werden.

Der obere Teil *C* des Apparats bildet einen massiven Cylinder von 36 mm Durchmesser, welcher mit seitlichen Lappen *e* versehen ist, um das zu tiefe Hinabsinken desselben zu verhindern; dadurch wird immer eine gleich dicke Leimschicht zwischen den beiden Cylindern erhalten. Ferner besitzt dieser Cylinder einen Stahlbügel *n* mit Bolzen, von derselben Beschaffenheit, wie der untere. Der Apparat ist überdies noch vernickelt, um das Rosten zu verhüten, da derselbe öfters mit warmem Wasser gereinigt werden muſs.

Zunächst hat Verf. sich überzeugt, daſs Leime, welche sehr stark an Holz haften, auch sehr kräftig auf metallischen Flächen festgehalten werden und umgekehrt. Man kann sich daher von der Beschaffenheit des Holzes unabhängig stellen, indem man als Haftflächen nicht Holz, wie dies von der K. Artilleriewerkstatt in Spandau in Vorschlag und in Anwendung gebracht wurde, sondern Metallflächen verwendet.

Auch die LIPOWITZsche Probe gibt in vielen Fällen kein richtiges Urteil für die Güte eines Leimes ab, da es bei einem Leime mehr auf seine Adhäsionsfähigkeit, als auf seine Kohäsion ankommt.



Bei richtiger Anwendung dieses Apparats erhält man Resultate, welche sehr gut vergleichbar sind, bedeutende Abstufungen in den Zahlen geben und mit einer Trockengehaltsbestimmung zusammen hinreichen, um den Wert eines Leimes auf seine klebende Kraft zu beurteilen.

Da die Probe nur Vergleichswerte liefert, so müssen bei jeder Versuchsreihe genau dieselben Verhältnisse eingehalten und die Angabe derselben den Resultaten beigefügt werden. Der in einem Becherglas abgewogene Leim wird mit etwas Wasser bespritzt, damit er aufquelle und so leichter in Lösung gehe; die Quellzeit beträgt je nach der Leimsorte 2—6 Stunden. Der gequollene Leim wird in heiſsem Wasser gelöst, so daſs auf 1 Tl. Wasser 1 Tl. Leim kommt. — Nun werden 5 g in den Hohlcylinder des Apparats gebracht, welche hinreichen, um den Zwischenraum zwischen den beiden Cylinderbasen auszufüllen. Der massive Cylinder *C* wird in den flüssigen Leim eingesenkt, dann wird der ganze Apparat bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur (15°) durch 12 Stunden sich selbst überlassen.

Hierauf wird das Gewicht bestimmt, welches nötig ist, um den untern Teil des Apparates von dem obern zu trennen.

Verf. hat eine eigne Arretiervorrichtung angebracht, um das Hinabfallen des Apparats und dessen Beschädigung zu verhindern;

es kann jedoch diese Vorrichtung von jedem Experimentator abgeändert werden, da selbst eine starke Schnur, geeignet befestigt, denselben Zweck erfüllt.

Aus nachfolgender Tabelle ersieht man, daſs die Methode sehr brauchbare Zahlen für die Beurteilung der Leime liefert.

	Name und Herkunft der Leime:	Abreiſsgewichte:
1	Tischlerleime von Jos. Wimmer in Graz	0,56 k
2		1,60
3		2,90
4	Leime von Fischer in Wien (gute Ware)	3,58
5		4,75
6		5,62
7		6,26
8		8,60
9		9,63
10	Kölner Leim	10,62
11	Photographische Gelatine	31,45

(*Ztschr. f. d. Chem. Ind.* 1887. 297.)

2. Nahrungs- und Genuſsmittel.

Über die quantitative chemische Bestimmung der Milchbestandteile, von R. Palm. Um sämtliche Proteïne in der Milch zu bestimmen (es handelt sich hierbei in erster Linie um Frauenmilch), hat der Verf. folgende Methode als die geeignetste erkannt:

Milchtrockenrückstand aus 10 g Milch im geeigneten Verhältnisse wird mit möglichst fein präparierter, vorher gut ausgeglühter Bleiglätte (0,2—0,3 g) und Wasser innigst zum dünnen Brei angerührt und zur Trockne verdampft. Das trockene Gemisch wird mit Wasser behandelt, wobei Milchzucker, der jedoch eine namhafte Menge Bleioxyd mitgelöst enthält, leicht und in kurzer Zeit in vollkommen klarer Lösung durchs Filter geht, während Bleioxydproteïn auf dem vorher gewogenen Filter zurückbleibt. Nach sorgfältigem Auswaschen dieses Bleioxydproteïns mit Wasser, Trocknen und Wägen wird dasselbe verbrannt, wobei zu Ende des Verbrennens stets konzentrierte Salpetersäure zugefügt werden muſs, um dabei gebildete Kügelchen von regulinischem Blei möglichst vollständig zu oxydieren. Die Gewichtsdifferenz desselben vor und nach dem Verbrennen mit Abzug des Papierfilters ergibt genau die Gesamtmenge des in der Milch zu bestimmenden Proteïns.

Das Mittel aus 20 Analysen von Frauenmilch war:

1. Spezifisches Gewicht von . . . . 1,0276—1,0332
2. Gesamttrockensubstanz . . . . 12,192 p. z.
3. Wasser . . . . 87,808 p. z.
4. Gesamtproteïn . . . . 2,358 p. z.
5. Fett . . . . 4,057 p. z.
6. Milchzucker . . . . 5,259 p. z.

Nach diesen Ziffern ist ersichtlich, daſs dieselben durchaus nicht kongruieren mit den Durchschnittsziffern der Bestandteile von Frauenmilch, wie solche in den neuesten Handbüchern angegeben sind. In keinem bekannten Handbuche ist eine so hohe Durchschnittssumme von Proteïnstoffen in der Muttermilch angegeben, und selbst J. Koenig gibt in seinem Handbuche als Durchschnittssumme der Proteïne in der Muttermilch als Mittel von 190 Analysen 1,84 p. z. an.

Daraus ist ersichtlich, daſs sich die Gesamtmenge der Proteïne in der Muttermilch nur durch Bleiglätte genau quantitativ bestimmen läſst. Bei 130 Analysen von Ammenmilch wurden als Minimum 1,536 p. z. und als Maximum 3,846 p. z. Gesamtproteïn erhalten. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* 1887. 319.)

3. Gesundheitspflege.

Zur Frage der Verunreinigung des Wassers durch bleierne Röhren, von Pullmann. Verf. teilt einige Beobachtungen von Bleintoxikationen mit, welche auf den Genuſs bleihaltigen Trinkwassers zurückzuführen waren. Auf Grund seiner Studien über die Ursache der Bleiaufnahme seitens des Wassers kommt Verf. zu folgenden Thesen:

1. Bleiröhren verhalten sich gegen verschiedene durch sie geleitete Wässer verschieden.

2. Geschwefelte und ungeschwefelte Röhren differieren nicht wesentlich in ihrem Verhalten gegen das eingeleitete Wasser.

3. Der Druck, unter dem das Wasser in der Leitung steht, beeinfluſst nicht dessen Verhalten gegen Blei.

4. Hohe Härtegrade des Leitungswassers schützen das Bleirohr vor stärkeren Insulten.

5. Ein Gehalt an freier Kohlensäure, sowie niedriger Härtegrad des Wassers unterstützen dessen agressives Verhalten dem bleiernen Leitungsmaterial gegenüber.

6. Es sollte deshalb in allen Fällen von Installierung einer Leitung von Genuſswasser dessen Verhalten zu den eventuell beliebten Bleiröhren geprüft und die daraus zu folgernden Schlüsse dem konsumierenden Publikum bekannt gegeben werden.

7. Längere Benutzung (6 Monate) macht die Bleiröhren auch gegen weiches und kohlensäurehaltiges Wasser unempfindlich.

8. Durch einfaches, ununterbrochenes Passieren einer Bleiröhre erwirbt das Wasser keine toxischen Eigenschaften.

9. Bei den meist kumulativ sich äuſsernden Folgen von Bleiintoxikation scheint es unstatthaft, für ein Trinkwasser einen unteren Grenzwert des zulässigen Bleigehalts festzusetzen, vielmehr ist alles Wasser vom Genusse auszuschlieſsen, welches so viel Blei enthält, daſs solches durch Schwefelwasserstoff nachweisbar wird. (*D. Viertelj.-Schr. f. öff. Gesundh.-Pfl.* **19.** 255—75. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 595.)

4. Bakteriologisches.

Zur chemischen Reaktion der Cholerabakterien, von EDWARD K. DUNHAM. Verf. teilt mit, daſs er gleichzeitig mit BUJWID (*Rep.* 1887. 236) die Farbenreaktion, welche die verflüssigten Gelatinekulturen der Cholerabacillen liefern, gefunden habe, und empfiehlt zum Hervorbringen der Reaktion hauptsächlich die konzentrierte Schwefelsäure. Auch ist die Gegenwart von Pepton in der Nährflüssigkeit unerläſslich, welcher Umstand von BUJWID nicht erwähnt wird, auſserdem ist eine möglichst farblose Kulturflüssigkeit anzuwenden. Die konzentrierte Schwefelsäure läſst man langsam an der Innenwand des Gläschens herabflieſsen, so daſs sich dieselbe als schwere Schicht am Boden des Röhrchens ansammelt und die Reaktion an der Berührungsstelle zwischen Säure und Gelatine als Zone auftritt. Am zweckmäſsigsten ist die Anwendung einer 1prozentigen, schwach alkalischen Peptonlösung, welche mit $^1/_2$ p. z. Kochsalz versetzt ist, als Nährlösung für die Cholerabacillen, wenn man mit Schwefelsäure die rote Färbung erhalten will. Kulturen der Cholerabacillen in Gelatine geben die Reaktion nur dann, wenn die Gelatine durch die Bacillen vollkommen verflüssigt ist. Alte, bis zum Grunde verflüssigte Stichkulturen werden durch Zusatz der Schwefelsäure tief rot gefärbt, aber ein verhältnismäſsig geringer Rest von unverflüssigter Gelatine bewirkt, daſs statt der roten eine braune Färbung eintritt. — Die Farbenreaktion empfiehlt sich zur Diagnose der Cholerabacillen. (*Ztschr. f. Hyg.* 2. 337—41. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 643.)

6. Physiologie.

Können von der Schleimhaut des Magens auch Bromide und Jodide zerlegt werden? von E. KÜLZ. MALY hat durch Versuche festgestellt, daſs bei der Einwirkung von Mononatriumphosphat und Dinatriumphosphat auf Natriumchlorid und Calciumchlorid Salzsäure frei werden kann und damit zuerst eine auf Thatsachen fuſsende Theorie der bisher völlig unaufgeklärten Salzsäurebildung im Magen geschaffen; E. KÜLZ hat diese Versuche sodann wiederholt und die Richtigkeit der Behauptung MALYS insoweit bestätigt, daſs Salzsäure in der That unter den angegebenen Verhältnissen auftreten kann, indessen glaubt derselbe, daſs sich die Behauptung — dieselbe entstehe wirklich auf diese Weise im Organismus — nicht mit vollster Bestimmtheit aussprechen läſst, und ist der Ansicht, daſs auch die MALYsche Theorie nicht alle die Magensaftsekretion betreffenden Thatsachen zu erklären imstande sei.

E. KÜLZ hat sodann zu entscheiden gesucht, ob auch freie Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure bei Verabreichung von Bromiden und Jodiden im Magensafte zu finden sei. Daſs die im Magensafte enthaltene Chlorwasserstoffsäure aus den Bromiden und Jodiden die entsprechenden Säuren nicht in Freiheit zu setzen vermag, ist durch Versuche nachgewiesen, indem selbst beim Erhitzen von Bromkalium

und Jodkalium mit rauchender Salzsäure ein Austausch nicht stattfindet. Das Resultat der ausführlich beschriebenen Untersuchung war der experimentell erbrachte Beweis, daſs nach Einfuhr von Bromnatrium oder Bromkalium, sowie von Jodkalium im Magensafte neben Chlorwasserstoffsäure auch Bromwasserstoffsäure resp. Jodwasserstoffsäure auftreten, daſs also der tierische Organismus nicht nur Chloride, sondern auch Bromide und Jodide zu zersetzen vermag. (*Zeitschr. f. Biologie.* **23**. 460. *Naturf.* 1887. 223.)

Freiwerden von gasförmigem Stickstoff bei Fäulnisprozessen, von Ehrenberg. Um über diese Frage Klarheit zu schaffen, hat der Verf. folgende Versuche angestellt:

Die Versuchsmischung bestand aus

250 g pulverisiertem, getrocknetem Blut,
235 g Kuhharn,
180 g kohlensaurem Kalk,
5 g Salpeter (im Harn gelöst).

Der Kolben, welcher diese Mischung enthielt, wurde durch mehrfaches Auspumpen und Neufüllen mit Kohlensäure gefüllt und bei 35° C. sich selbst überlassen. Es trat Gasentwickelung ein, und die in Pausen von mehreren Tagen entnommenen Gasproben bestanden aus Kohlensäure und Stickstoff. Nach 14tägiger Versuchsdauer bestand das Gasgemisch aus 69,19 p. z. Kohlensäure und 30,81 p. z. Stickstoff.

Zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise dieser Prozeſs durch Zugabe von Sauerstoff beeinfluſst werde, wurde der Versuchskolben abwechselnd leer gepumpt und mit Sauerstoff gefüllt. Es trat nun lebhafter Verbrauch von Sauerstoff ein, weshalb dieses Gas häufig in frischen Mengen zugeführt wurde, um eine zu bedeutende Anreicherung mit Kohlensäure zu vermeiden. Die entnommenen Gasproben bestanden lediglich aus Kohlensäure, z. B. nach 8tägiger Dauer des Versuchs aus 39,04 p. z. Kohlensäure und 60,79 p. z. Sauerstoff.

Um klar zu legen, ob das vollständige Fehlen von freiem Stickstoff auf die Gegenwart des Sauerstoffs zurückzuführen sei, oder lediglich die Folge des Umstandes sei, daſs das zugesetzte Nitrat bereits vor Zugabe des Sauerstoffs völlig zersetzt war, wurde nun kein Sauerstoff mehr zugeführt, der Versuch aber sonst in gleicher Weise fortgesetzt. Am dritten Tage enthielt eine entnommene Gasprobe bereits wieder Stickstoff (91,11 p. z. Kohlensäure, 2,07 p. z. Sauerstoff, 6,82 p. z. Stickstoff).

Nach 8 Tagen war die Gegenwart von Sumpfgas oder Wasserstoff noch nicht zu konstatieren.

Zu einer andern Versuchsreihe diente eine Mischung von Wasser, Kloakenschlamm und 5 g Salpeter auf 1000 ccm, der noch etwas in Fäulnis befindliche Harn-Blutmischung zugesetzt wurde. Der Kolben wurde mit Kohlensäure gefüllt und auf 35° erwärmt; nach 10tägiger Versuchsdauer bestand das Gas aus 14,96 p. z. Kohlensäure und 85,04 p z. Stickstoff; Sumpfgas hatte sich nicht entwickelt. Indem

der Versuchskolben sich selbst überlassen und nur ab und zu Proben des Gases entnommen wurden, konnte das erste Auftreten von Sumpfgas am 29. Tage konstatiert werden. Im weiteren Verlauf der Zersetzung nahm die Stickstoffmenge mehr und mehr ab, bis nach weiteren 30 Tagen nur noch Kohlensäure und Sumpfgas, und zwar 54,23 p. z. Kohlensäure und 45,70 p. z. Sumpfgas vorhanden waren. Der Stickstoff war wieder völlig verschwunden.

Mit Pferdedünger, beziehentlich Kuhdünger, Harn und Salpeter in analoger Weise angestellte Versuche verliefen unter ganz ähnlichen Erscheinungen.

Eine andre Versuchsreihe ging von Ammonsalzen aus. Der Versuchskolben wurde mit Bimsteinstücken gefüllt, diese mit Chlorammoniumlösung (2 g Salz pro Liter) befeuchtet und eine geringe Menge in Nitrifikation befindlicher Erdboden zugesetzt, der Kolben mit Sauerstoff gefüllt und auf 35° C. gehalten.

Die mehrfach entnommenen Gasproben ergaben, daſs in einer Versuchsdauer von 25 Tagen kein Stickstoff entwickelt worden war. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Abbrechen des Versuchs mit Wasser ausgelaugt und mit Diphenylaminsulfat auf Salpetersäure und mit Jodkaliumstärkekleister auf Salpetrigsäure geprüft; mit beiden Reagenzien trat Blaufärbung ein. Eine Versuchsmischung aus 500 g salpeterfreiem Erdboden, 100 g Gips, 50 g Calciumkarbonat wurde mit 0,2 p. z. Chlorammoniumlösung befeuchtet, etwas in Nitrifikation befindlicher Erdboden zugesetzt, der Kolben mit Sauerstoff gefüllt und auf 35° C. gehalten. Das Gasgemisch im Kolben bestand nach 28 Tagen, ebenso wie in der Zwischenzeit, aus Kohlensäure und Sauerstoff; Stickstoff hatte sich nicht entwickelt. Der Kolbeninhalt gab Reaktionen mit Diphenylamin und anderseits mit Jodkaliumstärkekleister.

Ehrenberg faſst die Resultate seiner Versuche wie folgt zusammen:

Während der Fäulnis organischer stickstoffhaltiger Stoffe bei Abwesenheit von Sauerstoff und bei der Zersetzung derselben unter Anwesenheit reichlicher Mengen dieses Gases ist eine Entwickelung von freiem Stickstoff nicht zu beobachten; im ersteren Falle sind Sumpfgas und Kohlensäure, im letzteren Kohlensäure allein die gasförmigen Produkte. Auch bei der weiterhin in Gegenwart von Sauerstoff sattfindenden Überführung der Ammonsalze in Nitrate läſst sich das Auftreten freien Stickstoffs nicht konstatieren; befinden sich jedoch in bei Sauerstoffmangel faulenden organischen Gemischen Nitrate, so wird der Stickstoff dieser letzteren zum Teil in gasförmiger Gestalt in Freiheit gesetzt und eine Entwickelung von Sumpfgas tritt erst nach erfolgter Zersetzung derselben ein. (*Ztschr. f. physiol. Chem.* 1887. **11.** 438—71. *Pharm. Centralh.* 1887. 312.)

7. Agrikulturchemie.

Über die Prüfung der Bodenarten auf Wasserkapazität und Durchlüftbarkeit, von R. Heinrich. Für die Beurteilung der Er-

tragsfähigkeit und somit des Wertes eines Ackerbodens, welche meist von den Taxatoren mehr nach dem „praktischen Gefühl“ als nach rationellen Grundlagen ausgeführt wird, lassen sich nach R. HEINRICH sehr wohl auf Grund wissenschaftlicher Bodenprüfungen wertvolle Anhaltspunkte gewinnen; besonders die Wasserverhältnisse des Bodens sind es, welche für die Praxis vorzugsweise den Wert bedingen. Die Wasserkapazität ist abhängig

1. von der Mächtigkeit der Schicht,
2. von der Kornfeinheit des Bodens,
3. von dem Gehalt an chemischen Bestandteilen (z. B. Humussubstanzen),
4. den Schichtungsverhältnissen des Untergrundes,
5. der Tiefe des Grundwasserstandes und
6. von der Lagerung des Bodens zur Umgebung.

Bei dem bisher üblichen Verfahren, den ausgehobenen Boden im Laboratorium auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften zu prüfen, konnte natürlich der bedeutende Einfluſs der unter 4—6 angeführten Verhältnisse nicht mit in Rechnung gezogen werden; will man demnach über die Wasserverhältnisse des Bodens sich ein Urteil bilden, so muſs die Untersuchung auf dem Felde selbst ausgeführt werden, und schlägt Verf. zur Ausführung von Untersuchungen über Wasserkapazität und Durchlüftbarkeit des Bodens zweckmäſsige Methoden vor, welche wohl geeignet sein dürften, für Beurteilung des Wertes von Boden Mittel an die Hand zu geben.

Aus Versuchen von WOLLNY geht hervor, daſs — da die Adhäsion, mit welcher die einzelnen Bodenteilchen das Wasser auf ihrer Oberfläche festhalten, mit steigender Temperatur abnimmt, — auch die Wasserkapazität eines Bodens um so geringer wird, je höher die Temperatur desselben ansteigt; und zwar tritt diese durch höhere Temperatur bedingte Verminderung relativ in um so stärkerem Grade hervor, je gröber die Bodenproben sind. Es ergab sich weiter, daſs auch der Frost in gleicher Weise die Wasserkapazität des Bodens herabsetzt und zwar, daſs die Frostwirkungen bei denjenigen Böden am durchgreifendsten und von dauerndem Einfluſs sind, welche Neigung zur Krümelbildung besitzen und den angenommenen Lockerheitszustand bewahren; je gröſser ferner der Wassergehalt eines Bodens, um so mehr wird durch eintretenden Frost der Boden gelockert und um so mehr wird die Wasserkapazität desselben im Zusammenhange damit herabgesetzt; ein häufiger Wechsel zwischen Aufthauen und Gefrieren kann die Wasserkapazität noch stärker herabdrücken, wird jedoch durch diesen häufigen Wechsel ein Zerfallen der Erdaggregate zu Pulver veranlaſst, so kann die Wasserkapazität sich auch steigern.

Fast allgemein wird in der landwirtschaftlichen Praxis das Vermögen der Ackererde, in trockenen Perioden Wasserdämpfe in ihren Poren zu verdichten, als eine für das Pflanzenleben wichtige und nützliche Eigenschaft betrachtet, indessen hat WOLLNY und v. HÖHNEL gezeigt, daſs die durch atmosphärische Niederschläge zugeführten Wasser-

mengen zur Deckung der Transpirationsgröſse der Gewächse bereits vollkommen ausreichen; auch ist von andern Seiten nachgewiesen worden, daſs Pflanzen bereits bei einem Wassergehalte des Bodens zu welken beginnen, der bedeutend über der Grenze liegt, welche derselbe infolge seiner Hygroskopizität unter den günstigsten Bedingungen erreichen kann. J. S. Sikorski hat ebenfalls diese Fragen experimentell geprüft und kommt zu dem Resultate, daſs die durch Kondensationsvermögen des Bodens bewirkte Wasserzufuhr für die Vegetation ohne Bedeutung ist, indem dieselbe im Vergleich zu dem Wasserbedürfnis der Pflanzen, resp. zu den atmosphärischen Niederschlägen, verschwindend klein ist, sich nur auf die obersten Bodenschichten in einer Tiefe von 3—5 cm erstreckt, und daſs gerade in Trockenperioden, in welchen eine derartige Anfeuchtung des Bodens — wenn überhaupt — einen Nutzen gewähren könnte, das Verdichtungsvermögen des Erdreichs infolge des niedrigen Feuchtigkeitsgehalts der Atmosphäre und der herrschenden Temperatur bedeutend vermindert ist. (*Forsch. a. d. Geb. d. Agrikulturphysik.* 9. 259, 361 u. 413. *Naturf.* 1887. 222.)

8. Pharmazie.

Über die Menge des Cinchonidins im Chininsulfat des Handels, von O. Hesse. Verf. sucht an einer gröſseren Anzahl von Beispielen darzuthun, daſs die nach der Methode de Vrijs gewonnenen Zahlen für Cinchonidin viel zu hoch ausfallen, und daſs der von de Vrij gefundene Prozentgehalt von Cinchonidin von 7,912 auf 4,91 herabzusetzen sei. Auch die von de Vrij befürwortete Chromatomethode gibt nach Hesse zu hohe Resultate, denn in welcher Weise man auch fällen möge, es fällt immer eine Doppelverbindung von Chinin und Cinchonidin, entsprechend der Formel

$$C_{20}H_{24}N_2O_2,2C_{19}H_{22}N_2O.$$

Hesse verfährt wie folgt:

5 g Chininsulfat werden in einer kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade in 12 ccm Normalschwefelsäure gelöst und die Lösung in einen verstopften Trichter gegossen. Man spült mit wenigen Tropfen Wasser nach und läſst auf dem Trichter auskristallisieren. Nach 2 Stunden ist die Kristallisation vollendet, man läſst die Mutterlauge ablaufen, wäscht mit 3 ccm Wasser nach und drückt mit einem Glasstabe aus. Die ganze Lösung wird dann mit 16 ccm Äther (0,721—0,728) geschüttelt, darauf 3 ccm Ammoniak von 0,960 spez. Gewicht hinzugegeben und geschüttelt. Nach einem Tage wird der Äther mit einer Pipette abgenommen, die abgeschiedenen Kristalle werden auf ein Filter gebracht und mit durch Äther gesättigtem Wasser gewaschen. Die hierauf getrockneten Kristalle stellen die Verbindung von der oben angegebenen Formel dar. Multipliziert man mit 0,62, so erhält man die Menge des Cinchonidins. Die Methode gibt nach Hesse in allen Fällen gute Resultate, in welchem nicht mehr als 10 p. z. Cinchonidin im Chinin enthalten sind. (*Arch. d. Pharm.* 1887. 225. 503.)

Eine Pflanze, welche die Geschmacksqualitäten des Süfsen und Bitteren vernichtet, von B. BERTHOLD. Seit einiger Zeit bildet eine neue Droge, die die Eigenschaft hat, den Geschmack von „Süfs und Bitter“ aufzuheben, den Gesprächsstoff in Londoner medizinischen Kreisen, da man hofft, mit Hilfe dieses Mittels weitere Aufklärungen über die bisher nur sehr mangelhaft bekannte Physiologie des Geschmackssinnes zu erhalten, und auch von derselben eine Bereicherung des Arzneischatzes erwartet. Die Drogue gelangte durch Vermittelung des Gouverneurs von Madras, Sir MONSTUART GRANT DUFF, an den Leiter des Königlichen Gartens in Kew, wo die eigentümlichen Eigenschaften derselben durch hervorragende Fachleute, wie Prof. THISELTON DYER und andre, geprüft und bestätigt wurden. Einem in der Zeitschrift *Nature* publizierten Vortrage, den der Chinologe DAVID HOOPER vor kurzem vor der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Ootacamund gehalten hat, entnimmt Verf. die folgenden interessanten Details über die neue Drogue, die von einer Asclepiadacee, Gymnema sylvestre, stammt:

Gymnema sylvestre (R. Br.) ist eine Pflanze aus der Familie der Asclepiadaceae, welche auf der Halbinsel von Deccan, in Assam und auf der Koromandelküste heimisch ist, jedoch auch auf dem afrikanischen Kontinent vorkommt.

Sie repräsentiert sich als ein kräftiges, verholztes Schlinggewächs mit langen, dünnen Zweigchen. Die Blätter sind $1^1/_2$—3 Zoll lang und 1—2 Zoll breit, glattrandig, elliptisch bis eiförmig zugespitzt, hier und da an der Basis herzförmig. Beim Anfühlen sind sie häutig, auf beiden Seiten mit feinen Wollhaaren versehen, ihre Oberfläche an der Oberseite dunkelgrün. Die Pflanze findet sich allerdings als nicht offizinell in der indischen Pharmakopöe angeführt.

Die gepulperte Rinde gilt schon seit langer Zeit bei den Hindus als ein Heilmittel gegen Schlangenbifs, und wird in solchen Fällen in der Form eines Dekokts extern appliziert. Aber die merkwürdigste Eigenschaft dieser Pflanze wurde von Kapitän EDGEWORTH bemerkt, der die Entdeckung machte, dafs nach dem Kauen der Gymnemablätter die Zunge die Empfindung für den Zuckergeschmack verliert. Er fand nämlich, dafs gestofsener Zucker, nachdem man einige Blätter gekaut hat, nur so ein Gefühl im Munde hervorrief, wie wenn man Sand genommen hätte; die Süfsigkeit blieb ganz unbemerkbar, und diese Wirkung hielt 24 Stunden an. Verf. erhielt durch Vermittelung von Mr. LAWSON aus Guindy Park in Mandras einige Blätter zur chemischen Untersuchung.

Dieselben hatten einen anfangs bitterlich adstringierenden, später leicht sauer werdenden Geschmack. Unmittelbar nach dem Kauen von 1 oder 2 solcher Blätter konnte man sich zweifellos davon überzeugen, dafs Zucker nicht mehr süfs schmecke. Wurde zu wenig lange gekaut, so hatte der Zucker einen salzigen Geschmack. Nach dem Gebrauche dieser Blätter bleibt der Geschmack des Zuckers in zuckerhaltigen Nahrungsmitteln aus. So z. B. schmeckt Ingwerbackwerk, nach dem Genusse der Blätter genommen, sowie ein geschmackloses

Mehl, und nur der brennende Geschmack des Ingwers bleibt fühlbar. Ifst man eine Orange, so wird einerseits der Geschmack des Süfsen unterdrückt, anderseits der saure Geschmack der Zitronensäure so gehoben, dafs man glaubt, eine mit Säure stark versetzte Kalkmilch im Munde zu haben. Aber merkwürdigerweise wird nur die Geschmacksempfindung für das Süfse und für das Bittere durch Kauen der Blätter aufgehoben; der brennende, salzige, herbe und saure Geschmack werden durch diese Drogue nicht alteriert. Zucker schmeckt, wie erwähnt worden, wie Sand, aber auch schwefelsaures Chinin verliert seinen eigentümlichen Geschmack nach dem Kauen einer grofsen Menge von Gymnemablättern, so dafs man glaubt, Kalk im Munde zu haben. Verf. und einige Freunde desselben konnten jedoch nicht bemerken, dafs diese Wirkung 24 Stunden anhält. Schon nach 1 oder 2 Stunden hatte die Zunge ihr normales Geschmacksvermögen wieder. Möglicherweise liefse sich diese Drogue auch in der Medizin als Korrigens in manchen Fällen verwenden.

Die chemische Untersuchung ergab als wesentliche Bestandteile 2 harzartige Körper, von denen der eine in Alkohol löslich, der andre, der in gröfserer Menge vorhanden war, in Alkohol unlöslich war. Durch geeignete Behandlung der Blätter konnte eine organische Säure, die der Chrysophansäure nahesteht, dargestellt werden. Diese Säure, die Gymneminsäure, zeigt ebenfalls die eigentümlichen geschmackslähmenden Eigenschaften der Blätter und bildet, an eine noch nicht bestimmte Base gebunden, 6 p. z. der Bestandteile der Blätter. (*Wiener mediz. Blätter. Pharm. Centralh.* 1887. 314.)

Kleine Mitteilungen.

Über das Fliegen der Vögel. Der Akademie der Wissenschaften in Paris legte M. Marey vor kurzem seine neueste Anwendung der Chronophotographie auf die mechaniche Bewegung beim Flug der Vögel vor, nachdem bereits die Anwendung dieser Art von photographischer Aufnahme für das Studium der Bewegungserscheinungen bei Menschen mit Vorteil benutzt wurde. Die Abhandlung enthält 4 Illustrationen, von denen die eine 50 in Zeit von einer Sekunde genommenen Aufnahmen eines fliegenden Vogels wiedergibt. Nach metrischem Mafs beträgt die bei einem Flügelschlage zurückgelegte Strecke 1,37 m oder 6,85 m pro Sekunde. (*The Engineer.* 1887. 149.) K.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von J. F. **Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 29. VII. Jahrgang. 23. Juli 1887.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über eine neue Chloroformreaktion, von ADOLF JOLLES. Bekanntlich erleidet das Chloroform, zumal wenn es nicht ganz wasserfrei ist, unter dem Einflusse des Tageslichtes eine allmähliche Zersetzung, die durch einen Zusatz von mindestens 0,5—1 p. z. Weingeist, welcher die Zersetzungsprodukte bindet, mit aller Sicherheit verhindert werden kann.

Die Deutsche Pharmakopöe liefs anfänglich nur ein spezifisches Gewicht von 1,495—1,496 zu, was einem Alkoholgehalte von $^1/_2$ p. z. gleichkam, eine Bestimmung, die mannigfache Bedenken hervorrief, indem darauf hingewiesen ward, dafs ein Chloroform von obigem spezifischen Gewichte immer noch die Disposition der Zersetzung in sich trage und als ein gefährliches Anästhetikum bezeichnet werden müsse. Diese Bedenken wurden vollends gehoben durch die Bestimmung der Pharm. Germ. II, die für Chloroform ein spezifisches Gewicht von 1,485—1,489, also ein bis 1 p. z. Weingeist enthaltendes Chloroform vorschreibt. 1 p. z. Weingeist ist demnach die Maximalgrenze, was insbesondere für Chloroform, das für therapeutische Verwendung sich eignen soll, von Bedeutung ist.

Der Umstand, dafs Verf. vor kurzem mit einem Chloroform arbeitete, welches sich infolge des hohen Gehalts an oxydierbaren Stoffen als unbrauchbar erwies, und bei dem die quantitative Alkoholbestimmung ca. 4 p. z. ergab, führte denselben auf eine Methode, vermöge deren man leicht und sicher feststellen kann, in wie weit ein Chloroform in bezug auf den Gehalt an Alkohol und andern oxydierbaren Stoffen (Aldehyd, Äthylen etc.) den Anforderungen der Pharm. Germ. II entspricht.

Diese Methode beruht in folgendem:

Bringt man reines Chloroform in ein gröfseres Reagensglas und

setzt einige Körnchen chemisch reines Kaliummanganat (K_2MnO_4)[1] hinzu, dann darf auch bei längerer Einwirkung weder an der Substanz noch an der Flüssigkeit irgend eine Veränderung wahrgenommen werden.

Behandelt man in derselben Weise ein Chloroform, dessen Alkoholgehalt ca. 2 p. z. beträgt oder der mit gleichwertigen andern oxydierbaren Substanzen verunreinigt ist, dann wird man nach einiger Einwirkung beim Schütteln an den Stellen, wo die zugesetzten Körnchen Kaliummanganat den Boden des Gefäßses berührt haben, gelblichbraune Flecke wahrnehmen, die an dem Gefäßse haften bleiben. Die Größse und Intensität der gelblichbraunen Flecke nimmt mit höherem Alkoholgehalte entsprechend zu, und schliefslich hat ein Gehalt von ca. 6 p. z. Alkohol die vollständige Reduzierung der zugesetzten Körnchen K_2MnO_4 zu Kaliummanganit zur Folge. Diese Reaktion beruht darauf, dafs das Kaliummanganat — weit rascher als Kaliumpermanganat — durch Einwirkung von Alkohol oder andrer oxydierbarer Stoffe gemäfs der chemischen Gleichung

$$K_2MnO_4 + C_2H_6O = K_2MnO_3 + H_2O + C_2H_4O$$

eine Umsetzung erfährt in Aldehyd und Kaliummanganit von der chemischen Zusammensetzung K_2MnO_3, über welchen Körper Verf. sich weitere Mitteilungen noch vorbehält.

Die von Yvon[2] zur Konstatierung der Reinheit des Chloroforms vorgeschlagene Reaktion mit $KMnO_4$ und Kalihydrat kann selbstverständlich nicht mit der obigen zusammenfallen, schon aus dem Grunde nicht, weil bei der Yvonschen Reaktion die Anwendung von Kalilauge, mithin die Gegenwart von Wasser erforderlich ist. (*Pharm. Centralh.* 1887. 319.)

Quantitative Bestimmung des Chlorophylls, von A. Tschirch. Wenn wir eine quantitative Bestimmung des Farbstoffs grüner Blätter vornehmen, so kann dieselbe sich zunächst nur auf eine Bestimmung der absorbierenden Körper beziehen. Man kann die Menge absorbierender Substanz, die in den Blättern enthalten ist, ohne Mühe mit genügender Genauigkeit bestimmen, darf aber dabei nicht vergessen, dafs es zunächst noch fraglich ist, ob das, was wir Chlorophyll im Blatte nennen,

---

[1] Zur Darstellung von Kaliummanganat für analytische Zwecke schlägt Verf. folgendes Verfahren vor:

Gemäfs der chemischen Gleichung

$$2(KMnO_4) + 2KHO = 2(K_2MnO_4) + O + H_2O$$

erhitzt man chemisch reines Kaliumpermanganat mit Kalium caustic. alk. depur. in einem Tiegel, und zwar in der Weise, dafs man die abgewogene Menge Kalihydrat zuerst in den Tiegel bringt, etwas destilliertes Wasser hinzusetzt und unter allmählichem Erhitzen und Umrühren die fein zerriebene Menge des Kaliummanganats hinzufügt. Nach etwa 2stündigem Erhitzen bei schwacher Rotglut läfst man den Tiegel erkalten und bringt das entstandene mangansaure Kali in eine festgeschlossene Flasche, um jedweden Zutritt der Luft zu hemmen. — Es ist bei der Gewinnung des Präparats hauptsächlich darauf zu achten, dafs die Temperatur der schwachen Rotglut nicht überschritten werde, da sonst das Präparat infolge der sekundären Zersetzung des Kaliummanganats durch gröfsere oder geringere Mengen MnO_2 verunreinigt wird.

[2] *Pharm. Centralh.* 1882. 558.

ein Körper ist, dessen gesamtes Molekül die charakteristischen Absorptionen zeigt, oder aber ob nur eine Atomgruppe desselben die Absorptionen hervorruft, oder endlich, ob das Chlorophyll des Blattes eine Verbindung eines absorbierenden Körpers mit einem nicht absorbierenden darstellt.

Immerhin erschien es interessant, die Menge der absorbierenden Substanz zu bestimmen. Verf. hat das Xanthophyll zunächst unberücksichtigt gelassen und sich darauf beschränkt, den Chlorophyllanteil des Farbstoffgemenges zu bestimmen.

Um die erhaltenen Werte kontrollieren zu können, hat er 2 Methoden nebeneinander angewendet, die spektralanalytische und die chemische.

Bei der spektralanalytischen wurde in der Weise verfahren, dafs zunächst eine Normallösung der reinen, aschefreien Phyllocyaninsäure[1] hergestellt, die in einem Liter 0,01 g enthielt. Die leicht bräunlich gefärbte Lösung zeigte in einer Schichtendicke von 10 mm den Streifen I deutlich[2], aber noch matt, bei 15 mm Schichtendicke ist die Mitte des Bandes I bereits dunkel und von Band II sind die ersten Spuren wahrzunehmen. Diesen Punkt nahm er zum Ausgangspunkt. Es wurde nun eine, sowohl in ihrer Oberfläche gemessene, als gewogene Menge eines Blattes, dessen Trockensubstanz und Asche zuvor in einem Parallelversuche bestimmt war, mit Alkohol extrahiert, die grüne Farbe der Tinktur durch einen Tropfen verdünnter Salzsäure in gelb übergeführt (das Chlorophyll also in Chlorophyllan bezw. Phyllocyaninsäure übergeführt) und der Auszug auf 1 Liter verdünnt. Dieser Blattextrakt besitzt (abgesehen von den hierbei nicht störenden Xanthophyllbändern) das Spektrum der Phyllocyaninsäure, ist also spektralanalytisch mit der obigen Normallösung vergleichbar.

Es wurde darauf bestimmt, eine wie dicke Schicht des auf einen Liter verdünnten Blattauszuges erforderlich war, um den gleichen Absorptionseffekt zu erzielen, wie eine 10 bezw. 15 mm dicke Schicht der Normallösung.

Die Methode ist keine absolut scharfe, da die geringe Krümmung des Bodens der Absorptionsröhre kleine Fehler bedingt, auch subjektive Fehler mit unterlaufen, da es nicht möglich ist mit unbedingter Schärfe die Identität der qualitativen Absorption in den beiden zu vergleichenden Lösungen festzustellen — doch sind die aus beiden Umständen entstandenen Fehler nur sehr gering, da man mit aufserordentlich verdünnten Lösungen arbeitet.

Nach dieser Methode wurden Blätter von Fuchsia ovata, Begonia manicata und Plectogyne spez. untersucht, und gefunden, dafs enthält:

Fuchsia ovata (in verschieden dunkel gefärbten Blättern): 2,55 p. z., 2,7 p. z., 2,90 p. z., 2,92 p. z., 3,56 p. z., 3,77 p. z., 4,2 p. z., 4,43 p. z.,

---

[1] In einigen Fällen bediente er sich auch der Zinkverbindung.
[2] Verf. bediente sich zu diesen Untersuchungen eines im *Arch. d. Pharm.* 1884. 136 abgebildeten Apparats, der einen schnellen Wechsel der Schichtendicke erlaubt und Dicken von 1—300 mm zu untersuchen gestattet.

4,71 p. z. der aschefreien Trockensubstanz und auf 1 qm Blattfläche berechnet: 0,6081, 0,756, 0,8875, 0,9709 und 1,0 g absorbierender Chlorophyllsubstanz.

Ein sehr matt gefärbtes Blatt von Begonia manicata enthielt nur 1,8 p. z. der aschefreien Trockensubstanz, und auf 1 qm Blattfläche berechnet 0,3808 g absorbierende Chlorophyllsubstanz.

Ein dunkelgrün gefärbtes Blatt von Plectogyne enthielt dagegen in 1 qm Blattfläche 1,2328 g. Da die Blätter sehr derb, also cellulosereich, betrug trotzdem bei dem gleichen Blatte der Gehalt an absorbierender Chlorophyllsubstanz nur 1,92 p. z. der aschefreien Trockensubstanz.

Um diese Resultate zu kontrollieren, hat Verf. den Farbstoff auch nach einer andren Methode zu bestimmen gesucht. Da das Chlorophyllan bezw. die Phyllocyaninsäure mit Zink Verbindungen mit konstantem Zinkgehalte eingeht, so durfte man hoffen, durch eine Zinkbestimmung indirekt den Farbstoffgehalt berechnen zu können. Eine gewogene Menge von Fuchsiablättern, deren Trockengewicht und Asche natürlich in einem Parallelversuch zuvor bestimmt waren, wurde extrahiert und die alkoholische Tinktur mit Zinkstaub erhitzt, filtriert, eingedampft, mit heifsem Wasser gewaschen, verascht und in der Asche das Zink bestimmt. Verf. fand bei Anwendung dieser Methode, dafs die angewendeten Fuchsiablätter 2,71 p. z. resp. 2,79 p. z. der aschefreien Trockensubstanz Chlorophyll enthielten, was mit den obigen Zahlen gut übereinstimmt.

Die anfangs zu den quantitativen Bestimmungen herbeigezogene Baryumverbindung hat sich als ungeeignet erwiesen. (Sep.-Abdr. d. *Ber. d. Deutsch. Botan. Gesellsch.* 1887. 5. H. 3.)

Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Glycerin, von R. Diez. Auf Veranlassung von G. Baumann, welcher kürzlich[1] auf den Benzoësäureester als auf eine zur quantitativen Bestimmung geeignete Glycerinverbindung hinwies, hat Verf. folgende Methode zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Bier, Wein und andern Getränken ausgearbeitet.

1. In Lösungen von bekanntem Gehalte. 0,1 g Glycerin wird in 10 bezw. 20 ccm Wasser gelöst, in einem Kolben mit 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm Natronlauge (10 p. z.) versetzt und damit 10—15 Minuten lang unter öfterem Abkühlen und ohne Unterbrechung geschüttelt. Die sich abscheidende Benzoylverbindung wird nach dem Zerreiben mit der alkalischen Flüssigkeit und kurzem Stehen auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und im Filter bei 100° 2—3 Stunden lang getrocknet. 0,1 g Glycerin entspricht im Mittel 0,385 g Estergemenge.

2. Glycerinbestimmung in Wein, Bier und andern Getränken. Das Glycerin ist zunächst nach einer der üblichen Methoden zu isolieren.

---

[1] *Rep. anal. Chem.* 1887. 175.

Alsdann sind die oben erwähnten Verhältnisse des Gehalts (nicht über 0,2 g) und der Konzentration (0,50—1 p. z. Lösung) herzustellen. Die Glycerinlösung ist hierauf mit Benzoylchlorid und Natronlauge zu schütteln und die gewogene Estermenge auf Glycerin umzurechnen (0,385 g Estergemenge entsprechen 0,1 g Glycerin). Die Kohlehydrate sind sorgfältig zu entfernen, da dieselben bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge ebenfalls in Wasser und Alkalien unlösliche Ester bilden.

Bei der Ausführung der Glycerinbestimmungen in verschiedenen Sorten von Wein und Bier ist es zweckmäſsig, die folgenden Verhältnisse zu beobachten.

a. Ausgegorene, zuckerarme Weiſs- und Rotweine. 20 ccm werden nach dem Entgeisten mit etwas überschüssigem Kalk zur mäſsigen Trockne eingedampft, der Rückstand wird mit 20 ccm 96prozentigem Alkohol in der Wärme ausgezogen. Nach dem Erkalten setzt man 30 ccm wasserfreien Äther zu, filtriert und wäscht mit wasserfreiem Alkoholäther (2 : 3) nach. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels löst man das Glycerin in Wasser und verfährt weiter wie oben.

b. Süſsweine. Auf 20 ccm Wein ist beim Eindampfen auſser einer gröſseren Menge Kalk noch 1 g Sand zuzusetzen. Ferner sind Alkohol- und Äthermengen zu verdoppeln.

c. Biere. 50 ccm werden mit Kalk und Sand fast zur Trockne eingedampft. Der erkalte Rückstand wird zu feinem Pulver zerrieben und mit 50 ccm 96prozentigem Alkohol behandelt; dann werden 75 ccm wasserfreier Äther zugesetzt, worauf man absetzen läſst. Das aus der abfiltrierten Lösung gewonnene Glycerin wird in 5—10 ccm Wasser gelöst und mit 2—3 ccm Benzoylchlorid nebst der 7fachen Menge Natronlauge nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelt.

Die Bestimmung des Glycerins als Benzoat nach der geschilderten Methode bietet gegenüber der bisher üblichen Wägung des Glycerins in Substanz bedeutende Vorteile. (*Ztschr. f. physiol. Chem.* 1887. **11.** 472. *Chem.-Ztg.* 1887. 148.)

2. Nahrungs- und Genuſsmittel.

Über die Ursachen der Veränderungen, welche sich während des Verseifungsprozesses im Emmenthaler Käse vollziehen, von F. Benecke. Im Anschlusse an die in Gemeinschaft mit Prof. Dr. E. Schulze veröffentlichten Untersuchungen über den Emmenthaler Käse und über einige andre Schweizerische Käsesorten (*Landw. Jahrb.* 1887. 317), welche meist chemischer Natur sind, hat Verf. auch bakteriologisch den Reifungsprozeſs verfolgt. Verf. fand bei der Untersuchung Bakterien, welche der Gattung Bacillus subtilis angehörten. Obwohl im Versuchskäse selbst Hefeformen nicht aufgefunden wurden, so wurden Versuche angestellt, ob letztere überhaupt im Käse sich entwickeln können. Es wurden dabei positive Resultate erlangt. Man kann es als wahrscheinlich ansehen, daſs das vom Sennen gefürchtete

sogen. „Aufblähen" mit der Anwesenheit und Entwickelung einer besondern Hefeart zusammenhängt.

Die chemischen Untersuchungen des Emmenthaler Käses ergaben, daſs die Bildung peptonähnlicher Produkte hauptsächlich in der ersten Zeit des Reifungsprozesses, der mindestens 7 Monate beansprucht, vor sich geht. Nach den Untersuchungen von BUCHNER u. a. hat Bacillus subtilis die Fähigkeit, Eiweiſsstoffe in Peptone überzuführen. Da nun das Maximum der Bildung jener Produkte mit dem Maximum der Entwickelung der Stäbchenbakterien zusammenzufallen scheint, so darf man wohl einen kausalen Zusammenhang dieser beiden Erscheinungen annehmen. Die Labflüssigkeit scheint nach den Beobachtungen eine doppelte Rolle zu spielen:

1. bewirkt das unorganisierte Ferment derselben die Fällung des Kaseïns, und

2. bewirkt die stets in ihr vorhandene Bakterienart (Bacillus subtilis) die Peptonisierung des Kaseïns.

Völlig bewiesen ist der zweite Punkt nicht, da es immerhin möglich ist, daſs lediglich ein unorganisiertes Ferment die Peptonisierung bewirkt, und daſs die beobachtete Vermehrungsfähigkeit des Bacillus zu verschiedenen Perioden des Reifungsprozesses nur zufällig mit der Peptonisierung gleichen Schritt hält. Bewiesen könnte der zweite Punkt nur werden, wenn es gelingt, den Bacillus subtilis bei der Käsebereitung auszuschlieſsen. (*Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenk.* 1. 521—26. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 668.)

8. Pharmazie.

Über 2 neue aus der Rinde des Artar-Root gewonnene Alkaloide, von GIACOSA und MONARI. Aus den Untersuchungen der Rinde dieser an der östlichen Küste Afrikas wachsenden Pflanze sind GIACOSA und MONARI zu folgenden Resultaten gelangt:

Hält man eine nur kleine Menge der Rinde in dem Munde, so läſst sie einen Geschmack zurück, der jenem vergleichbar ist, welcher bei Applikation der Pole eines konstanten Stromes hervorgerufen wird. Durch Petroleumäther extrahierten sie aus der Rinde des Artar-Root ein schweres fettes Öl, nicht kristallisierbar und von dem angegebenen Geschmack, sowie ein Cholesterin, welches bei 120—130° schmilzt.

Durch weitere entsprechende Behandlung des alkoholischen und ätherischen Extraktes wurden 2 voneinander wohl unterschiedene Alkaloide gewonnen. Das eine ist in der Rinde reichlicher vorhanden, es löst sich in Äther, aber nicht in Wasser auf, kristallisiert nicht, bildet gelbe Salze mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure und zeigt nicht die Reaktion des Berberins; es wurde sowohl isoliert als auch in seinen Salzen genau analysiert; bis jetzt konnten aber die beiden Forscher seine chemische Formel noch nicht mit Bestimmtheit feststellen. Das zweite Alkaloid ist in geringerer Menge vorhanden, es kristallisiert in schönen roten Blättchen, ist in Wasser löslich und

bildet mit Säuren gelbe Salze. Es wurde einer Analyse noch nicht unterzogen.

Die Untersuchung der physiologischen Wirkung dieser Substanzen ergab bisher folgendes:

Das erste Alkaloid erzeugt eine Reizung in den Muskeln mit Gerinnung des Myosin und Bewegungsstörungen, ähnlich denjenigen, die durch Veratrin veranlafst werden. Die Wirkung für das Herz manifestiert sich in bedeutender Verlangsamung der einzelnen Kontraktionen mit scheinbarer Hebung ihrer Energie. Die Verlangsamung ist unabhängig von dem Vagus und den andern Hemmungsvorrichtungen des Herzens. Das Herz widersteht lange der Wirkung dieses Alkaloids. (*Internat. klin. Rundsch.* 1887. Nr. 27. *Pharm. Centralh.* 1887. 313.)

Zu Vinum Chinae und Vinum Chinini gibt E. Dieterich folgende, von den im *Manual* gegebenen etwas abweichende Vorschriften:

Vinum Chinae album.

200,0 . . . . Cort. Chinae,
750,0 . . . . Sacchari albi,
500,0 . . . . Mellis dep.,
300,0 . . . . Cognac,
4000,0 . . . . Vini albi generosi.

Man mazeriert 8 Tage bei 15°, stellt noch weitere 8 Tage unter öfterem Umschütteln in einen kühlen Raum von 10—12°, um die Ausscheidungen zu befördern, und filtriert schliefslich im kühlen Raum. Ausbeute 5000,0.

Vinum Chinae rubrum.

200,0 . . . . Cort. Chinae,
750,0 . . . . Sacchari albi,
500,0 . . . . Mellis dep.,
200,0 . . . . Cognac,
4000,0 . . . . Vini rubri Gallici.

Bereitung wie beim vorhergehenden. Ausbeute 5000,0.

Vinum Chinini 1/10 p. z.

5,0 . . . . Chinini hydrochlorici,
2,0 . . . . Acidi hydrochlorici,
750,0 . . . . Sacchari albi,
500,0 . . . . Mellis dep.,
300,0 . . . . Cognac,
4000,0 . . . . Vini albi generosi.

Man stellt 8 Tage kalt und filtriert im kühlen Raum. Ausbeute 5000,0. (*Therap. Monatshefte. Pharm. Centralh.* 1887. 326.)

Kleine Mitteilungen.

Der Einfluſs der Kohlensäure auf Licht und Leben, von BROOCKMANN. Nach PETTENKOFER ist 0,1 p. z. Kohlensäuregehalt der Luft die Grenze zwischen guter und schlechter Luft, 1 p. z. soll merkliches Unbehagen hervorrufen. Nach einer andren Angabe sollen die Bergarbeiter nicht wesentlich leiden, falls die Grubenluft nicht über 0,7 p. z. Kohlensäure enthält. Analysen aus gefüllten Räumen (Konzertsälen, Theatern, Kasernen) zeigen Gehalte an Kohlensäure, die selten unter 1 p. z. herabgehen und bis zu 2 p. z. hinaufgehen. Als Grenze der Ungefährlichkeit für den Menschen werden 5, 8, 10 p. z. Kohlensäure angegeben.

Nach VIERORDT (*Physiol. d. Menschen.* S. 201) ist der CO_2-Gehalt eines abgesperrten Luftraumes, in welchem ein Säugetier Atemnot leidet, 16 p. z. und steigert sich auf 18 p. z., wenn das Tier in dem Raume erstickt ist.

Der Bergmann betritt keine Räume, in welchen die Flamme trübe brennt oder gar erlischt. Nach PHÄLER und SERLO (*Bergbaukunde.* **2.** 293) soll bei 5 p. z. CO_2 sich noch ein schwaches Glimmen des Dochtes eines Lichtes zeigen, welches bei 8 p. z. ganz aufhört. Nach TAYLOR erlischt ein Licht in der Atmosphäre, die über 10 p. z. CO_2 enthält. EULENBURG hat die CO_2 einer Luft, in welcher eine Kerze erlosch, zu durchschnittlich 2,83 p. z. gefunden.

2 Luftarten enthalten 5 p. z. CO_2 und können sich trotzdem für den Atmungs- und Verbrennungsprozeſs ganz wesentlich verschieden verhalten: Angenommen, die 5 p. z. CO_2 stammen aus der Lunge des Menschen oder seien das Produkt der Verbrennung irgend welchen Brenn- und Leuchtstoffes, so ist die Luft zusammengesetzt: 5 p. z. CO_2, 16 p. z. O_2 und 79 p. z. Stickstoff (Luft hier stets zu 79 p. z. Stickstoff und 21 p. z. Sauerstoff vorausgesetzt), denn für jedes gebildete Volumen CO_2 ist ein gleiches Volumen Sauerstoff verschwunden. Die Ausatmungsluft des Menschen ist im Mittel zusammengesetzt aus: 79,6 p. z. Stickstoff, 16 p. z. Sauerstoff und 4,4 p. z. CO_2 (WUNDT, *Physiol. d. Menschen.* S. 352). Nehmen wir jedoch an, daſs jene 5 p. z. CO_2 aus einer CO_2-Quelle stammen, welche sich in reine Luft ergieſst, wie dies in der Meteorologie der Gruben durchaus nichts Ungewöhnliches ist, so wäre diese Luftart zusammengesetzt aus: 5 p. z. CO_2, 20 p. z. O_2 und 75 p. z. Stickstoff. Im ersten Falle haben wir 5 p. z. CO_2 und 79 p. z. Stickstoff, also 84 p. z. Irrespirabilia und 16 p. z. Sauerstoff, im zweiten Falle nur (5 p. z. CO_2 und 75 p. z. Stickstoff) 80 p. z. Irrespirabilia und 20 p. z. Sauerstoff im Luftgemische.

Diese Verschiedenheiten waren durch den Versuch nachzuweisen: Über eine brennende Kerze, welche in einer geräumigen Schale auf Quecksilber schwamm, wurden Gefäſse verschiedener Dimensionen (Bechergläser oder groſse Glashäfen) gestülpt, so daſs der Rand des Gefäſses in das Quecksilber eintauchte, die Kerze wurde in den derart abgeschlossenen Räumen zum Erlöschen gebracht und dann der CO_2-Gehalt der entstandenen Luftart festgestellt.

Gröſse des abgeschlossenen Raumes:	Kohlensäuregehalt der Luft, welche die Flamme zum Erlöschen brachte:
0,15 L	6,6 Vol. p. z. CO_2
0,3 L	6,3 Vol. p. z. CO_2
0,5 L	6,0 Vol. p. z. CO_2
0,75 L	5,7 Vol. p. z. CO_2
1,00 L	4,7 Vol. p. z. CO_2
2,00 L	4,3 Vol. p. z. CO_2
3,00 L	4,0 Vol. p. z. CO_2
4,00 L	3,5 Vol. p. z. CO_2
10,00 L	3,0 Vol. p. z. CO_2
60,00 L	2,9 Vol. p. z. CO_2

Es ergab sich also, daſs die Gröſsenverhältnisse der Gefäſse erhebliche Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der entstandenen Luftart bedingten. Selbst die Form des Gefäſses war von Einfluſs, so daſs z. B. hohe cylindrische Gefäſse gegen solche, welche sich mehr der Kugelform näherten, selbst bei dem

nämlichen Rauminhalte Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der durch die Flammen erzeugten Luftart zeigten.

Der Grund dieser Erscheinung ist der, dafs eine Flamme die sie umgebende Luft in Bewegung setzt. In einem kleinen Raume findet sofort eine wirbelnde Bewegung statt, und die schon einmal eines Teiles Sauerstoff beraubte Luft wird abermals mit ziemlicher Heftigkeit an die Flamme getrieben, und ihr nochmals ein Teil Sauerstoff entzogen. Innerhalb eines gröfseren Raumes wird jedoch die Bewegung der Luft nur in einem relativ kleinen Teile desselben stattfinden, so dafs ganze Abteilungen gar nicht an der Bewegung teilnehmen, demnach nicht an die Flamme getrieben und auch nicht des Sauerstoffs beraubt werden können.

Es wird also in einem grofsen Raume der relative Gehalt der Luft an gebildeter CO_2 geringer sein müssen, als der in einem kleineren Raum durch eine Flamme gebildete. In der Tabelle ist auf das Verhältnis der einzelnen Gase zu achten: der Stickstoffgehalt der Luftarten ist stets = 79 p. z., der Sauerstoffgehalt = 21 p. z. weniger der jeweilig gebildeten Kohlensäure. Demnach verhalten sich die Volumen der Irrespirabilien zum Sauerstoff bei der gröfsten Menge gebildeter CO_2 wie 6 : 1, bei der kleinsten Menge wie 4,5 : 1.

In einem zweiten Versuche wurde einer Flamme mit CO_2 gemischte Luft zugeführt und der CO_2-Gehalt der Luft derart vergröfsert, bis die Flamme erlosch. In einem Holzkasten von 7 l Inhalt, mit einer Glasscheibe zum Beobachten versehen, in welchen mittels eines Luftdruckapparats beliebige Luftmengen geleitet werden konnten, wurde ein offenes Licht derart aufgestellt, dafs die Luft dasselbe ungehindert umspülen konnte. Die Luft trat dabei von unten in den Kasten ein.

Luftmenge (einschl. CO_2), welche pro Minute dem Kasten zugeführt wurde.	Zusammensetzung der Luftart, welche die Flamme zu Erlöschen brachte.		
	CO_2	N	O
3,3 L	10 Vol. p. z.	71,1 Vol. p. z.	18,9 Vol. p. z.
4,4 L	10,0 Vol. p. z.	71,1 Vol. p. z.	18,9 Vol. p. z.
5,5 L	10,0 Vol. p. z.	71,1 Vol. p. z.	18,9 Vol. p. z.
6,6 L	11,0 Vol. p. z.	70,3 Vol. p. z.	18,7 Vol. p. z.
7,7 L	11,0 Vol. p. z.	70,3 Vol. p. z.	18,7 Vol. p. z.
8,5 L	11,0 Vol. p. z.	70,3 Vol. p. z.	18,7 Vol. p. z.
9,5 L	11,5 Vol. p. z.	69,9 Vol. p. z.	18,6 Vol. p. z.
10,1 L	12,0 Vol. p. z.	69,5 Vol. p. z.	18,5 Vol. p. z.
11,3 L	12,5 Vol. p. z.	69,1 Vol. p. z.	18,4 Vol. p. z.
15,8 L	12,5 Vol. p. z.	69,1 Vol. p. z.	18,4 Vol. p. z.
19,8 L	13,0 Vol. p. z	68,7 Vol. p. z.	18,3 Vol p. z.
22,6 L	13,5 Vol. p. z.	68,3 Vol. p. z.	18,2 Vol. p. z.
25,7 L	14,0 Vol. p. z.	67,9 Vol. p. z.	18,1 Vol. p. z.
28,3 L	14,5 Vol. p. z.	67,5 Vol. p. z.	18,0 Vol. p. z.
30,8 L	15,0 Vol. p. z.	67,1 Vol. p. z.	17,9 Vol. p. z.

In dieser Tabelle geht der O-Gehalt nur um 1 p. z. herab. Das Verhältnis der Irrespirabilien zum O ist bei der geringsten angewendeten Geschwindigkeit 4,3 : 1, bei der gröfsten 4,6 : 1. Diese Volumenverhältniszahlen geben uns noch kein anschauliches Bild von dem physiologischen Vorgange beim Erlöschen der Flamme. Das Erlöschen einer Flamme ist abhängig von der Wärmeentwickelung des Brennstoffs und dem Wärmeverluste, welchen die Flamme durch die abkühlenden Gase ($N + CO_2$) erleidet. Da nun aber die spezifische Wärme des N und der CO_2 verschieden (Luft = 1, N = 0,996, CO_2 = 1,55), diejenige der CO_2 gröfser als die des N ist, die CO_2 demnach eine gröfsere abkühlende Wirkung besitzt, so müssen wir dieses in Betracht ziehen. Würden wir daher einerseits die zugeführten O-Mengen (als Wärmeerzeuger), anderseits die zugeführten andern Gase, multipliziert mit ihren spezifischen Wärmen (als Wärmeverluste), als vergleichbare Gröfsen ansehen und aus diesen ein „Wirkungsverhältnis" ausrechnen, so würde sich für die geringste Geschwindigkeit ein solches von 4,6 : 1, für die gröfste Geschwindigkeit ein solches von 5,1 : 1 ergeben. Die Differenz des Volumenverhältnisses ist demnach = 0,3, die des „Wirkungsverhältnisses" = 0,5. Es ergibt sich hieraus, dafs bei gröfseren Geschwindigkeiten, also bei gröfserer Wärmeentwicke-

lung durch Zuleitung einer gröfseren Menge O in der Zeiteinheit ein gröfseres Verhältnis der abkühlenden Gase zum O erforderlich ist, um eine Flamme zum Erlöschen zu bringen, als dies bei geringeren Geschwindigkeiten stattfindet.

Die früheren Angaben sind richtig, denn TAYLOR hat einen mäfsig bewegten Luftstrom, EULENBERG im abgeschlossenen Raum beobachtet und zwar in einem 60 l fassenden Raum. Auch die andern Angaben, nach welchen eine Flamme bei 5 p. z. bezw. 8 p. z. noch schwach glimmen oder erlöschen soll, finden wir durch die erste und durch eine Kombination der ersten mit der zweiten Versuchsweise bestätigt.

Die Zusammensetzung von 2 durch Grubenbrand verdorbenen Luftarten erwies sich so:

	a.		b.
O	= 15,9 p. z.	O	= 11,9 p. z.
CO_2	= 2,6 p. z.	CO_2	= 5,4 p. z.
N	= 81,5 p. z.	N	= 82,7 p. z.
	100 p. z.		100 p. z.

Kohlenoxydgas war nicht nachweisbar. Dafs die Summe der CO_2 und des O nicht 21 p. z. beträgt, kann darin seinen Grund haben, dafs die CO_2 durch Wasser absorbiert und fortgeführt ist, oder aber auch, dafs O durch Kohlensäure absorbiert ist, ohne gleichzeitige Bildung von CO_2 bewirkt zu haben (RICHTERS), oder dafs kohlensäurereiche Gasgemenge vermöge ihres hohen spezifischen Gewichts in Auskesselungen der Sohle lagern und sich dem Luftstrom entziehen.

Die Geschwindigkeit war sowohl für a, als auch für b = 7 cbm pro Minute in einer Strecke von 3 qm Querschnitt, in beiden Luftarten erloschen Lichter sofort.

Das Verhältnis der Irrespirabilien zum O ist bei a = 5,3 : 1 und bei b sogar = 7,4 : 1.

Eine alte Erfahrung lehrt nun, dafs der Mensch in verdorbenen Luftarten, falls es sich nur um N, O und CO_2 handelt, weit widerstandsfähiger ist, als eine Flamme. Der Grund davon liegt darin, dafs die geringe Oberfläche einer Flamme weniger Absorptionsvermögen für den O, trotz der gröfseren Hitze, bietet als die nach Millionen Quadratzentimetern zählende Oberfläche der Lunge, welche noch einer Luft O zu entziehen vermag, in welcher schon eine Flamme erlischt. Das Absorptionsvermögen der Lunge hat jedoch auch seine Grenze, und diese liegt bei etwa 8 p. z. CO_2, d. h. eine Luftart, welche sich nicht mehr ohne Nachteil für den Organismus atmenbar erweist, enthält 8 p. z. CO_2, 13 p. z. O und 79 p. z. N. Es ist diejenige Luftart, welche der Mensch ausatmet, wenn er den Atem ungefähr eine Minute angehalten hat.

Bei dem Atmungsprozesse spielt aufser dem Gehalte der Luft an CO_2 auch der Mangel an O eine grofse Rolle. (*Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen.* **35.** *Deutsch. Reichsanzeiger u. Kgl. Preufs. Staatsanzeiger,* vom 3. Mai 1887.)

Die Gewinnung von Paraffin, von E. SCHATZ. Der Braunkohlenteer ist von dunkelbrauner Farbe, reagiert meist alkalisch, hat einen eigenartigen Geruch und bei 44° C. ein spez. Gewicht von 0,855—0,870; sein Paraffingehalt beträgt 17 p. z.

Der in der Schwelerei vollständig entwässerte Teer wird durch eine Rohrleitung in das Mischgebäude der Paraffinfabrik geleitet, hier in mit Blei ausgelegten Gefäfsen bei 50° C. mit 4—5 p. z. Schwefelsäure von 66° B. gemischt. Das Mischen wird durch geprefste Luft bewirkt, und nimmt die Schwefelsäure die Brandharze, sowie alle im Teer enthaltenen basischen Verbindungen auf. Nach 2—3 Stunden haben sich die schwefelsauren Harze am kegelförmigen Boden der Gefäfse abgelagert und werden abgelassen. Die saure Reaktion wird durch Waschen mit Wasser und Kalkmilch beseitigt.

Der Teer wird nun in gufseisernen Blasen von 50—60 Ztr. Inhalt destilliert. Auf diese Blasen, welche die Ludwigshütte in Sandersleben in guter Ausführung geliefert hat, sind flache Helme aufgeschraubt, welche durch ein weites Abzugsrohr mit einem Schlangenrohrkühler in Verbindung stehen. Die mit Teer gefüllten Blasen werden mit direktem Feuer erhitzt, und ergibt die fraktionierte Destillation:

30—33 p. z. Rohöl,
55—60 p. z. Hartparaffinmasse,
5—10 p. z. Rückstand,
2— 3 p. z. Paraffinschmiere,
1— 2 p. z. Koks und
1— 2 p. z. Verlust.

Die erhaltenen Produkte werden in verschiedenen Montejus aufgesammelt und mittels geprefster Luft nach andern Fabrikräumen übergeführt.

Das Rohöl gelangt in die Mischerei zurück, wo es wieder mit Schwefelsäure von 66° B. behandelt wird. Die Schwefelsäure nimmt alle basischen Bestandteile auf, zerstört die übelriechenden und leicht oxydierbaren Öle, wobei sich letztere teilweise in Brandharze verwandeln, welche von der Schwefelsäure aufgelöst werden. In dem Öle sind aufserdem Phenole und Kreosot enthalten, welche durch Natronlauge entfernt werden. Man erwärmt das Öl auf 60° C., mischt mit Natronlauge von 40° B., läfst 2 Stunden ruhig stehen, giefst dann die Verbindungen des Natrons mit Kreosot ab und wäscht mit Wasser nach. Das so behandelte Öl kommt als Gasöl in den Handel.

Die bei der Destillation des Teers gewonnene Hartparaffinmasse wird in runden Blechgefäfsen von 80 kg Inhalt zur Kristallisation gebracht. Nach 8—10 Tagen ist mit Hilfe von Wasserkühlung das Paraffin genügend auskristallisiert; es wird dann durch einen Wolf zerkleinert und in Filterpressen gepumpt. Man erhält hier etwa 25 p. z. Paraffinschuppen und 75 p. z. Ablauföle. Die Schuppen kommen in Wasserdruckpressen; bei einem Druck von 100 Atm. werden die den Paraffinblättchen noch anhaftenden Öle gröfstenteils entfernt.

Die geprefsten Schuppen von 50—54° C. Schmelzpunkt werden durch Dampf geschmolzen, mit 15—25 p. z. Photogen gemischt und auf kaltem Wasser in 20 mm starken Schichten zum Erstarren gebracht. Man schneidet den Gröfsen der Prefsbleche entsprechende Stücke und prefst in Wasserdruckpressen bei 150—200 Atm. Druck. Das Photogen löst die dunkeln, den Schuppen noch anhaftenden Öle, läuft mit ihnen ab und wird durch Destillation wieder gereinigt. Um weifses Paraffin zu erhalten, mufs dieses Verfahren wiederholt werden. Alsdann kommen die Paraffinkuchen in Gefäfse, werden hier 18—20 Stunden lang direktem Dampfe ausgesetzt, welcher das Paraffin von dem vorhandenen Photogen befreit und es geruchfrei macht.

Das bei 80° C. flüssig erhaltene Paraffin wird mit 2—3 p. z. Entfärbungspulver (Rückstand von der Blutlaugensalzfabrikation) gemischt. Durch den darin enthaltenen phosphorsauren Kalk und die phosphorsaure Thonerde sollen die Farbstoffe hauptsächlich niedergeschlagen werden; doch wirken auch die physikalischen Eigenschaften mit. Nach dem Mischen läfst man das Pulver sich absetzen und filtriert das Paraffin durch Faltenfilter, giefst es in Blechformen, läfst es erst auf und dann im Wasser erstarren, drückt die erstarrten Tafeln heraus, putzt sie sauber ab und verpackt sie in Kisten.

Das so fertig gestellte Paraffin wird gröfstenteils zur Kerzenfabrikation benutzt, teilweise auch zur Appretur leinener und baumwollener Gewebe, zum Wächsen von Nähgarn und verschiedenen anderen untergeordneten Zwecken. Es enthält 86 p. z. Kohlenstoff und 14 p. z. Wasserstoff, entzündet sich bei 162° C., brennt mit heller Flamme und verflüchtet sich bei 350—400° C. Je höher der Schmelzpunkt, desto wertvoller das Fabrikat.

Das aus der Hartparaffinmasse gewonnene Paraffin hat einen Schmelzpunkt von 54—60° C.

Ein weicheres Paraffin wird aus den Ablaufölen hergestellt, die bei den Filterpressen erhalten wurden. Diese Öle werden mit 2—4prozentiger Schwefelsäure gemischt und liefern bei nochmaliger Destillation 40—45 p. z. Rotöl, 45—50 p. z. Weichparaffinmasse, Rückstand und Paraffinschmiere.

Das Rotöl dient zur Bereitung des Ölgases. Die Weichparaffinmasse wird in 100 Ztr. fassenden Gefäfsen bis zum Winter aufgesammelt, weil das weiche Paraffin erst die Kälte auskristallisiert. Hat das stattgefunden, so läfst man aus den Gefäfsen die Mutteröle durch kleine am Boden angebrachte Schraubenlöcher abfliefsen. Die Öle werden als Gasöle verkauft.

Die Aufarbeitung der Paraffinschuppen geschieht in derselben Weise wie oben beschrieben; man erhält daraus Paraffin von 30—54° C. Schmelzpunkt.

Bei der Destillation auftretende Rückstände kommen in den Teer zurück. Die Paraffinschmiere findet in der Wagenfettfabrikation Verwendung.

Die während der Destillation der Paraffinmassen nicht kondensierten Gase werden durch einen Bealschen Sauger abgezogen, gereinigt, in einem Gasometer angesammelt und zur Beleuchtung der Fabrikräume benutzt.

Aus den als Nebenprodukt erhaltenen schwefelsauren Harzen wird durch Dampf eine dunkel gefärbte Schwefelsäure von 40—44 p. z. B. ausgeschieden, die an Düngerfabriken abgesetzt wird. Die Harze destilliert man mit Kreosotnatron und gewinnt dabei Kreosotöl, Goudron und Asphalt.

An fertigen Produkten werden aus dem Teer im Durchschnitt erhalten:

10—12 p. z.	Hartparaffin von 50—60° C.	
4—05 „	Weichparaffin „ 30—50° C.	
6—08 „	Photogen,	
50—58 „	Gasöl,	
4— 6 „	Kreosotöl,	
2— 3 „	Goudron und Asphalt,	
1— 2 „	Paraffinschmiere.	(*Ind.-Bl.* 1887. 177.)

Butter-Verpackung. Auf einer Versammlung der Butter-, Cheese- and Egg-Convention — des Vereins der Butter-, Käse- und Eierhändler — in Chicago wurde die Frage erörtert, ob sich Holz oder Blech besser zur Verpackung von Butter eignet. Einige gaben dem einen, andre dem andren Material den Vorzug je nach den Gewohnheiten und der Vorliebe der Kunden. Gegen hölzerne Gefäfse wurde eingewendet, dafs ungeeignetes Holz zur Herstellung der Tonnen und Kisten benutzt werde, sowie, dafs die letzteren nicht gehörig ausgelaugt und mit Salzlake vor dem Gebrauche gesättigt werden, woraus der Holzgeschmack der Butter entsteht. Der einzige Grund gegen die Verwendung von Blech war theoretischer Art, insofern durch die Einwirkung des im Salz enthaltenen Chlors auf das Zinn vielleicht Zinn-Chlorid entstehen kann. Dr. Tefft in Elgin hat Fälle dieser Art mitgeteilt; aber eine lange Erfahrung hat gelehrt, dafs Butter in Blechdosen nach Südamerika geschickt wird und in gut konserviertem Zustande daselbst anlangt. Auch die zur Verproviantierung der amerikanischen Marine auf drei Jahre in Dosen verpackte Butter zeigt keine Spur von Metallsalzen. (*Milch-Ind.* 1887. 143.)

Zusammensetzung verschiedener Explosivstoffe. Durch die gerichtliche Verfolgung der Atlantic Giant Powder Comp. gegen verschiedene Fabrikanten von Sprengstoffen wurden die folgenden Zusammensetzungen ermittelt. Vulcan-Pulver: 32,60 Nitroglycerin, 49,46 salpetersaures Natron, 9,63 Kohle, 8,31 p. z. Schwefel. Neptun-Pulver: 32,66 Nitroglycerin, 45,04 salpetersaures Natron, 17,44 Kohle, 4,86 Schwefel und 0,94 p. z. Asche. Dynamit der Miner's Powder Co. besteht aus 32,91 Nitroglycerin, 49,88 p. z. salpetersaurem Natron, 17,21 Kohle, Holz und teilweise verkohltem Holz, 1,18 p. z. Asche. Bradys Dynamit aus 33,00 Nitroglycerin, 50,0 salpetersaurem Natron, 10,00 Kohle und 7,00 Schwefel. Somit ergibt sich, dafs alle diese Stoffe in Wirklichkeit Dynamite sind, in welchen Schiefspulver die Stelle der Infusorienerde vertritt. (*The Enginer* **92.** 1887).

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium
der
Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 30. VII. Jahrgang. 30. Juli 1887.

Original-Abhandlungen.

Mitteilung aus SCHMITTS Laboratorium in Wiesbaden.

Über den Nachweis der Ortho-Sulfaminbenzoësäure, genannt „Fahlbergsches Saccharin."

Von der Firma FAHLBERG, LIST & Co. zu Salbke-Westerhysen a. d. E. wird, wie bekannt, nach patentiertem Verfahren seit einiger Zeit ein Körper hergestellt, der bei dem Bekanntwerden seiner Eigenschaften in der wissenschaftlichen Welt im vergangenen Jahre berechtigtes Aufsehen erregte. Es ist dies die Ortho-Sulfaminbenzoësäure

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH,$$

von den Entdeckern, trotzdem der Name von andern Forschern für einen andern Körper in Anspruch genommen war — Saccharin — genannt. — Da solchergestalt Verwechselungen nicht ausbleiben können, und es kaum angängig erscheint, fortgesetzt den Konstitutionsnamen — Ortho-Sulfaminbenzoësäure — oder nur „Saccharin" zu gebrauchen, wird es gut sein, wenn man bis auf weiteres den Körper noch „FAHLBERGsches Saccharin" nennt.

Nebst den Entdeckern haben über das „FAHLBERGsche Saccharin" bereits eine gröſsere Zahl Forscher mit bekannten Namen wissenschaftliche Studien gemacht und hiernach dasselbe entsprechenden Betrachtungen unterworfen. — So hat STUTZER[1] den Gegenstand im allgemeinen, SALKOWSKY[2] denselben vom physiologischen Standpunkte aus, und ADUCCO und MOSSO[3] dessen therapeutische Anwendung erörtert.

Alle sind darin einig, daſs Körpern von diesen Eigenschaften und somit auch dem Saccharin eine groſse Anwendungsfähigkeit vorausgesagt werden könne. — Es darf uns deshalb auch keineswegs wunder nehmen, wenn wir, namentlich in Hinsicht auf den auſsergewöhnlich

---

[1] *Deutsch-amerik. Apotheker-Zeitung.* 1885. 14.
[2] *Virchows Archiv.* **105.** 46.
[3] *Archivio per le scienze med.* **9.** 407.

süſsen Geschmack, gärungswidrige Beschaffenheit und die antiseptischen Eigenschaften, diesem Körper im Gemisch mit viel verbreiteten Nahrungs- und Genuſsmitteln begegnen. Meines Wissens ist das Fahlbergsche Saccharin bereits zum Versüſsen minder süſsschmeckender Substanzen, wie Stärkesirup, Rohrzuckerlösungen etc. empfohlen worden. Von da bis zu seiner Anwendung bei alkoholischen Genuſsmitteln ist nicht weit. Es kann dasselbe deshalb sehr wohl über kurz oder lang Gegenstand der Betrachtung bei dem Nahrungsmittel-Chemiker werden, sei es, daſs dasselbe direkt oder indirekt mit andern Süſsstoffen im Gemisch zum Versüſsen zur Untersuchung und Begutachtung vorliegender Gegenstände gedient hat.

Ganz besonders wurde ich zu solchen Gedanken angeregt, als mir von befreundeter Seite mitgeteilt wurde, daſs das „Fahlbergsche Saccharin“ anscheinend nicht ungeeignet zur Schaumweinbereitung und zum Versüſsen solcher Weine sei, die bei uns nach der bekannten Begriffsbegrenzung des Wortes „Wein“ im Sinne der Reichsgerichtsentscheidung vom 20. Januar d. J. nicht unterliegen.

Bei einschlägigen Versuchen hatte ich die Gelegenheit wahrzunehmen, daſs das „Fahlbergsche Saccharin“ trotz seiner nicht angenehmen nachwirkenden Eigenschaft des „Kratzens“ auf dem Gaumen dennoch vielleicht geeignet sein könne, namentlich in geringen Mengen angewendet, als Versüſsungsmittel für Weine von bezeichneter Gattung dienen zu können. Auch muſste ich mir sagen, daſs unter den obwaltenden Verhältnissen das Fahlbergsche Saccharin sehr wohl als Ersatz des im geheimen in der Kellereiwirtschaft verwendeten Glycerins und der ausländischen Weine, insbesondere der Kunstgemische, wie „Strohwein“ u. s. w., würde dienen können. Zum mindesten darf man von spekulativen Köpfen, wenn es noch nicht geschehen sein sollte, eine darauf bezügliche, wenn auch geheim zu haltende Anpreisung in der Kellertechnik erwarten. Es lag somit die Frage nahe, in welchen Mengen wird die Zuführung bei Stillweinen, die nach kellereitechnischem Ausdruck etwas „platt“ und „mager“ geraten sind, zu erfolgen haben, um den Geschmack des Weins günstig zu verändern?

Wiederholte Versuche ergaben, daſs hierzu nur minimale Mengen notwendig sind, die ohne Zweifel jedem mechanisch nach der sogen. Reichsvorschrift arbeitenden Chemiker bei der Analyse entgehen werden. Obwohl, soweit mir bekannt, die fabrikative Darstellung den Herren Patentinhabern bis vor nicht langer Zeit noch nicht möglich war, und obwohl der Preis von 100 Mk. pr. K. ein niedriger nicht genannt werden kann, haben wir angesichts der Thatsache, daſs wir mit einem Kostenaufwand von 1—2 Pf. für 1 Liter Wein eine erhebliche Verbesserung im Geschmacke, wie es leider dem urteilslosen trinkenden Publikum eigen ist, herbeiführen könnten, sehr wohl mit der Möglichkeit zu rechnen, daſs wir das Fahlbergsche Saccharin auch da finden werden, wo es nach den interpretierenden Beschlüssen des Reichsgerichts für unsre Gesetzgebung nicht hingehören sollte. — Da mir die angegebenen Beschreibungen zum Nachweise des Saccharins, soweit sich dies aus den seitens der oben angegebenen Forscher geschilderten Eigenschaften ergab,

keineswegs ausreichend erschienen, den Nachweis geringer Mengen desselben im Weine sicher zu stellen, beauftragte ich einen meiner Hilfsarbeiter, Herrn Dr. PINETTE, dieser Frage näher zu treten.

Derselbe hat nun teils selbständig, teils unter Mitwirkung seines leitenden Abteilungsvorstehers, Herrn Dr. RÖSE, und soweit es ging, auch meiner Wenigkeit, diese Frage augenscheinlich in befriedigender Weise gelöst.

Der nächstliegende Gedanke war der, die Lösungsfähigkeit des Äthers zu benutzen, um nach Abscheidung aller ebenfalls in den Äther übergehenden Bestandteile des Weines das FAHLBERGsche Saccharin in Substanz zu gewinnen und durch dessen charakterisierten Geschmack zu diagnostizieren. Es gelingt dies in beinahe vollkommenem Maſse, wenn man den zur Trockne gedampften ätherischen Auszug eines Weines mit heiſsem Wasser aufnimmt, mit Bleiessig behandelt, das überschüssige Blei durch Schwefelsäure abscheidet und die Schwefelsäure nach dem Filtrieren unter Erhitzen mit Baryumkarbonat neutralisiert. Die nach dem Abfiltrieren des Baryumsulfats resultierende Flüssigkeit liefert bei Anwesenheit von Saccharin den rein süſsen Geschmack des Saccharin-Baryums. Allein das schien uns nicht ausreichend, da bekanntermaſsen, so schön und zuverlässig auch die Zunge als Reagens in mannigfacher Beziehung sein mag, sie doch von individueller Empfindung abhängig bleibt. Das aber darf ein exakter Nachweis nimmer sein. Es war sonach Aufgabe, die Anwesenheit auch durch bestimmte chemische Reaktionen festzustellen.

Nach der uns vorliegenden Litteratur war dies möglich 1. durch die Bildung von Ammoniak resp. Salmiak beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, und 2. durch den Nachweis von schwefelsaurem Alkali bei dem Schmelzen mit Alkalien. Beide Reaktionen zeigen sich indessen, weil nur bedingungsweise zutreffend, bei sorgfältiger Prüfung keineswegs beim Weine als durchaus unanfechtbar. Bei der ersten Reaktion ist es nicht unwesentlich, daſs der Nachweis des Salmiaks, so schön er auch durch die Bildung des Platinsalmiaks auf Zusatz von Platinchlorid und Alkohol gelingt, durch die Thatsache beeinträchtigt wird, daſs es schwer hält, die Absorption des Ammoniaks der Luft beim Erhitzen mit Salzsäure zu verhindern. Überdies ist es uns nicht in allen Fällen möglich gewesen, sämtliche Stickstoffverbindungen aus dem ätherischen Auszuge fern zu halten, die, wie bekannt, beim Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls Ammoniak liefern.

Die Bildung des schwefelsauren Kalis beim Schmelzen mit Kali ist von HERZFELD einerseits und REISCHAUER[4] anderseits zum Nachweis des FAHLBERGschen Saccharins empfohlen worden. HERZFELD schmilzt in einer Silberschale mit Kali und oxydiert nachträglich die Lösung der Schmelze, REISCHAUER schmilzt dagegen von vornherein mit Soda und Salpeter von 6 : 1, in einem Platintiegel, wobei er direkt schwefelsaures Natron erhält. — Es verlangt dieser Nachweis die absolute Reinheit der Reagentien von Schwefel und schwefelsauren Salzen.

---

[4] *Deutsche Zucker-Industrie.* 1886. 124.

Das ist bekanntermaſsen nicht immer der Fall und bedingt daher vielfache Vorprüfungen und demnach keineswegs einfache Arbeit. Es war deshalb meines Erachtens ein keineswegs unwesentlicher Fortschritt und eine Vermehrung guter, anwendbarer Reaktionen, als es Herrn PINETTE gelang, das Sacharin selbst in sehr kleinen Mengen in Salicylsäure überzuführen und die Reaktionen dieser Säure, sowie die bekannten Methoden zum Nachweise dieser, auch für den Nachweis des Saccharins dienstbar zu machen. — Man erhält nämlich beim Schmelzen des Saccharins mit Alkalien, nicht nur schwefelsaures, sondern auch salicylsaures Alkali.

Da es mittels der RÖSEschen Methode gelingt, in alkoholischen Getränken selbst die minimalsten Mengen Salicylsäure mit Sicherheit nachzuweisen, wird man die von PINETTE gefundene Reaktion in allen den Fällen mit absoluter Sicherheit anwenden können, wo die RÖSEsche Methode die Anwesenheit von Salicylsäure nicht geliefert hat. Jedenfalls thut man gut daran, den direkten Salicylsäurenachweis in allen jenen Fällen vorausgehen oder doch nebenher gehen zu lassen, in denen die Salicylsäure möglicherweise in Betracht kommen kann. Da die Meinungen über die Anwendbarkeit der Salicylsäure noch geteilte sind und zur Zeit gesetzliche Bestimmungen oder diesen in der Wirkung gleichkommende Reichsgerichtsentscheidungen nicht vorhanden sind, welche ein Verbot der Salicylsäureanwendung im Gärungsgewerbe — das Bier in Bayern macht eine Ausnahme — in sich schlieſsen, hätte der Salicylsäurenachweis beim Weine vorerst noch in jedem Falle vorauszugehen.

Unter Berücksichtigung einer bei unsern Versuchen beobachteten, nicht uninteressanten Erscheinung, welche meines Wissens anderweitig noch nicht bekannt gegeben, nämlich, daſs Tannin und ebenso die im Weine enthaltenen Gerbstoffe beim Schmelzen mit Natron Spuren von Salicylsäure liefern, und der von RÖSE gemachten Beobachtung, daſs die Gerbsäure in gleichen Teilen Äther und Petroleum-Äther nahezu unlöslich ist — ergibt sich der Nachweis des Saccharins im Weine, wie folgt:

100 ccm des stark angesäuerten Weines werden 3mal mit je 50 ccm einer aus gleichen Teilen bestehenden Mischung von Äther und Petroleum-Äther ausgeschüttelt und filtriert direkt nach Trennung der Flüssigkeiten aus dem Scheidetrichter. Gesammelt, versetzt man die 3 Auszüge mit etwas Natronlauge — zur Verhinderung des Sublimierens — und dampft fast zur Trockne. Den Rückstand erhitzt man in einem Silber- oder Porzellanschälchen längere Zeit (1/2 Stunde) auf 250 ° C. — Die Schmelze löst man in Wasser, bringt die Lösung in einen Scheidetrichter, übersättigt mit Schwefelsäure und zieht die gebildete Salicylsäure mit 50 ccm Äther aus. Den filtrierten Auszug dampft man zur Trockne, nimmt mit wenig Wasser auf und versetzt mit einigen Tropfen Eisenchlorid. Enthielt der Wein Saccharin, dann tritt die bekannte prachtvoll rot violette Färbung auf. Es gelang auf diese Weise, noch 0,005 p. z., ja noch weniger mit groſser Sicherheit nachzuweisn. Viel geringere Zusätze kommen, da die Eigenschaften

des Weines nicht für jeden hierdurch merklich geändert werden, kaum in Betracht.

Zu bemerken ist, dafs die Schmelze in den Porzellanschälchen die Salicylsäurereaktion durchaus nicht beeinträchtigt, dafs diese aber zumeist nur einige Schmelzen ertragen. Kali kann zur Schmelze nicht verwendet werden, da bekanntlich das salicylsaure Kalium sich bei höherer Temperatur in sein Isomeres, das para-oxybenzoësaure Kalium umsetzt.

Die Methode läfst sich ebenso gut zum Nachweis des Saccharins in andern Nahrungs- und Genufsmitteln verwenden.

In allen den Fällen, in welchen Salicylsäure direkt im Objekte nachweisbar ist, wird man, wenn man durch angeschlossene kolorimetrische Untersuchung die Methode ergänzt, eine gute Unterstützung der nach Herzfeld oder Reischauer ermittelten Resultate finden.

Wiesbaden, Juli 1887. C. Schmitt.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Erkennung der Farbstoffe auf der Seide, von B. Martinon. Für die Erkennung der Farbstoffe auf Seide stellt B. Martinon einen analytischen Gang in Tabellenform auf. Er klassifiziert zunächst in üblicher Weise die Farbstoffe nach ihrer Farbe in sechs, den Regenbogenfarben entsprechende Gruppen und unterscheidet alsdann die einzelnen Glieder durch allmähliche Behandlung mit verhältnismäfsig sehr geringer Zahl von Reagenzien. So benutzt er hauptsächlich Salzsäure, Natronlauge, Chlorkalklösung, Natriumnitritlösung und Salpetersäure; ausnahmsweise nur Cyankalium- und Soda-Lösung. Die Methode soll auch für Wolle und selbst für Baumwolle anwendbar sein; in dem letzteren Falle jedoch können Störungen durch das zur Fixierung der Farbstoffe gebrauchte Tannin verursacht werden.

Die Konzentration der Reagenzien ist folgende:

Natronlauge 10 Tle. Wasser und 1 Tl. Natronhydrat.

Salzsäure. Salzsäure von 20° B. wird mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt.

Calciumhypochlorid. 40 g Chlorkalk (27 p. z. an wirksamem Chlor enthaltend) werden in 1 l Wasser gelöst.

Salpetrigsäure. Es werden einerseits 20 g Natriumnitrit, anderseits 15 g Schwefelsäure von 66° B. in 1 l Wasser gelöst. Bei der Benutzung vermischt man gleiche Vol. dieser Lösungen.

Kaliumcyanid. 50 g Cyankalium auf 1 l Wasser.

Salpetersäure. Salpetersäure von 36° B. wird mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt,

Natriumkarbonat. 10 Tle. Wasser und 1 Tl. Soda.

Bei der Analyse bringt man 10—15 ccm dès betreffenden Reagens in ein Porzellanschälchen, legt die zu untersuchende Seide hinein und beobachtet die Veränderung der Farbe. Nach 2 bis 3 Minuten wird die Seide herausgenommen und gut gewaschen. Es ist zu empfehlen,

daneben ein Stück der Seide in reines Wasser einzutauchen, um besser die Wirkung des benutzten Reagens beobachten zu können.

Um vollständige Sicherheit zu erlangen, ist auch zweckmäfsig, ein Stück reiner Seide mit dem gefundenen Farbstoff zu färben und die Versuche von Anfang an an ihm zu wiederholen.

Gelbe Farbstoffe.

- HCl
  - ohne Einflufs
    - $NaOH$
      - ohne Einflufs — HNO_3
        - Die Seide wird grünlich gelb, dann schmutzig grün, beim Waschen wird sie langsam schwach gelb. — Safran.
        - Die Seide wird schwach gebräunt, beim Waschen wieder gelb . . — Chinolingelb.
      - verändert die Nüance wenig, aber bleibt bedeutend.
        - Die alkalische Flüssigkeit ist braungelb mit schwach-grüner Fluoreszenz — HNO_3 u. Waschen
          - ohne Einflufs — Gelbholz u. Zinnoxyd.
          - braungelb — Gelbholz und Thonerde.
        - Die alkalische Flüssigkeit ist gelb. Durch HNO_3 wird die Seide holzfarbig . . . . — Quercitrin u. Zinnoxyd.
      - Braungelb
        - Die Seide wird braun durch HNO_3 holzfarbig . . . . — Sumach u. Thonerde
        - $CaOCl_2$
          - ohne Einflufs . . . . — Berberitze.
          - bräunt. Durch HNO_3 wird die Seide waschecht kastanienbraun — Ebenet.
      - Rötet etwas. $CaOCl_2$ ohne Einflufs . . . . . — Sonnengelb.
      - Rötet und schwärzt bedeutend. Beim Waschen wieder gelb. Durch HNO_3 mehr gelb . . . — Nitroalizarin.
      - Die Seide wird schwach grüngelb. $CaOCl_2$ entfärbt. Beim Waschen bleibt schwach gelbe Farbe . . . . — Phosphin.
      - Die Seide wird reingelb. $CaOCl_2$ bleicht langsam — Chrysoïdin.
    - H_2O
      - Die Farbe wird durch Waschen gebleicht. $CaOCl_2$ ohne Einflufs . . . . — Quercitrin u. Thonerde.
      - Die Farbe wird durch Waschen gebleicht und bleibt holzfarbig. Durch $CaOCl_2$ wird die Seide waschecht braungelb . . . . . — Wau- u. Thonerde.
  - Entfärbt oder bleicht bedeutend. — $NaOH$
    - entfärbt
      - Die Farbe kehrt beim Waschen nicht wieder . . — Chromgelb.
      - Die Farbe erscheint beim Waschen
        - Na_2CO_3 ohne Einflufs . . — Auramin.
        - Na_2CO_3 entfärbt — Flavanilin.
    - rötet . . . . — Aurantia.
    - Die Farbe schlägt langsam in orangegelb und — KCy
      - Die Seide wird rotbr. — Pikrinsäure.
      - ohne Einfl. — Naphtholgelb.
    - Die Seide wird ponceaurot . . . — Chrysamin.
  - Die Seide wird intensiv rot. HCl färbt sich violettrot. Durch H_2O wird die Seide braunrot, dann wieder gelb — Orange IV.
  - Die Seide wird rotbraun. — $NaOH$
    - Die Seide wird rotbraun, $NaOH$ färbt sich orange
    - . . . . — HNO_3
      - ohne Einflufs — Curcuma.
      - kastan.-braun
        - Ohne Thonerde . — Fisetholz.
        - Enth. Thonerde . — Fisetholz u. Thonerde.
    - . . . .

- HCl
  - Die Seide wird dunkel holzfarbig; beim Waschen bleibt braungelb, durch NaOH kastanienbraun, durch $CaOCl_2$ orange . . . . Ebenet u. Thonerde.
  - Die Seide wird rötlich, durch NaOH kastanienbraun, $CaOCl_2$ und HNO_3 ohne Einfluſs . . . . Zitronin.
  - Die Seide wird orange. NaOH bräunt schwach. Durch $CaOCl_2$ wird die Farbe etwas rötlich . . . . Amidoazobenzol.
  - Die Seide wird orange, durch NaOH ponceaurot, durch $CaOCl_2$ holzfarbig, durch HNO_3 rotbraun . . . . . Chrysoin.

Orangegelbe Farbstoffe.

- Salzsäure verdünnt mit gleichem Volumen Wasser
  - ohne Einfluſs
    - NaOH
      - ohne Einfluſs . . . . . Rocon.
      - rötet und bräunt bedeutend. HNO_3 ohne Einfluſs . . Nitroalizarin.
  - Die Seide wird ponceaurot, mehr oder weniger bräunlich
    - NaOH
      - Die Seide wird ponceaurot . . . Orange I u. II.
      - Die Seide wird rein gelb . . . . . Orange III.

Rote Farbstoffe.

- HCl
  - ohne Einfluſs
    - NaOH
      - bräunt etwas . . . . Roccellin.
      - Die Seide wird violettrot
        - HNO_3
          - ohne Einfluſs
            - HNO_3
              - D. Seide w. braunrot . . . . Magdalarot.
          - ohne Einfluſs
            - HNO_3
              - D. Seide w. rotviolett . . . Orseille-Ersatz.
      - Die Seide wird violett
        - Die Seide wird gebleicht und wird gelb . . . . Orseille.
  - Die Seide wird blauviolett
    - NaOH
      - Die Seide wird ponceaurot. $CaOCl_2$ ohne Einfluſs . . . . Kongorot.
      - Die Seide wird schwach violettrot. $CaOCl_2$ entfärbt . . . . Safranin.
  - Die Seide wird rotviolett. NaOH entfärbt . . . . . . Fuchsin S.
  - NaOH
    - entfärbt langsam; die Seide bleibt schwach rosarot und wird rot beim Waschen . Fuchsin.
    - ohne Einfluſs . . . . Benzopurpurin.
    - Die Seide wird lila . . . . Ammoniakalische [Kochenille.
  - Die Seide wird lebhaft gelb
    - NaOH
      - Die Seide wird violettrot
        - $CaOCl_2$
          - Na_2CO_3
            - ohne Einfluſs. Löst sich in kochendem Alkohol mit Fluoreszenz auf . . . . Eosin.
            - Na_2CO_3 wird schwach violett . Erythrosin.
          - Die Seide wird zuerst violett, dann langsam entfärbt . . . . . . Cochenille.
          - ohne Einfluſs. Na_2CO_3 wird violett . Alizarin.
      - Die Seide wird entfärbt, NaOH färbt sich bräunlichrot . . . . Safrosin.
  - Die Seide wird mehr oder weniger braungelb
    - NaOH
      - ohne Einfluſs
        - HNO_3
          - ohne Einfluſs Seidenponceau.
          - holzfarbig . Päonin.
      - Die Seide wird schwarzbraun . . Scharlach.
      - Die Seide wird ponceaurot. HNO_3 färbt langsam gelb . . . . . Rotholz.
  - Die Seide wird entfärbt
    - NaOH
      - Die Seide wird rotviolett
        - HNO_3
          - entfärbt . . Primerose.
          - Die Seide wird crêmefarbig Rose Bengale.
      - Die Seide wird grau . . . . . . Murexid.

Blaue Farbstoffe.

- HCl
  - ohne Einfluſs
    - NaOH
      - Die Seide wird schmutzig grün, NaOH färbt sich gelb . . . . Indigo-Karmin.
      - Die Seide wird zuerst schmutzig grün, dann enttärbt. Die alkalische Lösung gibt mit HCl einen blauen Niederschlag . . . . Berlinerblau.
      - Die Seide wird rot, mehr oder weniger violett gefärbt. Beim Waschen wird sie wieder blau
        - $CaOCl_2$
          - Die Seide wird entfärbt.
            - HNO_3
              - Die Seide wird bläulich grau . . . . Spritblau.
              - Die Seide wird schwach lila . . . . . , . . Alkaliblau.
              - Die Seide wird schwarzblau, dann kastanienbraun . . . . . - Wasserblau.
              - ohne Einfluſs . . . . Azoblau.
      - Die Nüance wird röter, durch Waschen wird sie wieder blau . . . . Indulin.
      - ohne Einfluſs
        - $CaOCl_2$
          - Die Seide wird langsam grau, durch HNO_3 wird sie rötlich grau . . . . Bleu de Bâle.
          - ohne Einfluſs. Durch HNO_3 wird die Seide grün, HNO_3 schmutzig grün . . . . . Methylenblau.
          - entfärbt langsam. Durch HNO_3 wird die Seide grün, dann crêmefarbig . . . . . Indigo.
  - Die Seide wird schwach kastanienbraun. Durch H_2O wird sie grün, dann grünlich blau . . . . Indophenol.
  - Die Seide wird rotbraun. Durch H_2O wird sie blau . . Alizarinblau.
  - Die Seide wird ponceaurot. Durch H_2O wird sie violett, dann blau . . . . Resorcinblau.
  - Die Seide wird grün. Durch H_2O erscheint sofort die blaue Farbe wieder . . . . Victoriablau.

Violette Farbstoffe.

- HCl
  - Die Seide wird blau, dann bläulich grau und orange. H_2O erzeugt wieder violett, NaOH rötet . . . . Methylviolett.
  - Die Seide wird blau. Durch H_2O erscheint die ursprüngliche Farbe. Durch NaOH wird sie blau . . . . . Mauveïn.
  - Die Seide wird rötlich braun . . . . Gallein.

Grüne Farbstoffe.

- HCl
  - ohne Einfluſs. Die Faser enthält Eisenoxyd . . . . . Dinitrosoresorcin.
  - Die Seide wird grau, HCl färbt sich rötlich braun. Beim Waschen bleibt die graue Farbe . . . . Coeruleïn.
  - Die Seide wird gelb
    - NaOH
      - entfärbt. Bleibt beim Erhitzen auf 100° unverändert . . . . . . Malachitgrün.
      - entfärbt. Färbt sich beim Erhitzen auf 100° violett . . . . . . Jodgrün.
  - Die Seide wird grüngelb. Durch NaOH bräunlich grau. Beim Waschen erscheint die ursprüngliche Farbe nicht wieder . . . . Aldehydgrün.

(*Ztschr. f. d. Chem. Ind.* 1887. 302.)

Ergebnisse von Papieruntersuchungen, von A. Martens. Verf. veröffentlicht in den *Mitteilungen aus den kgl. technischen Versuchsanstalten zu Berlin.* 1887. S. 2 die Ergebnisse der Prüfungen von 78 Papierproben aus den Beständen der Behörden der Provinzen

Ost- und Westpreufsens. Um ganz besonders klar die Notwendigkeit einer durchgreifenden Besserung der Bestände von Aktenpapieren und der Aufstellung von Normalien für den amtlichen Papierverbrauch darzulegen, sind in der Zusammenstellung auch die gezahlten Preise beigefügt. Aus der Gegenüberstellung dieser Zahlen mit denjenigen der Prüfungsergebnisse läfst sich erkennen, dafs bisher die Preisstellungen recht oft nicht der wirklichen Güte der verwendeten Papiere angepafst worden sind; vielmehr scheint es, dafs man mehr auf das äufsere Ansehen der Papiere als auf den eigentlichen inneren Wert geachtet habe.

Für die untersuchten Papiere der Stoffklasse I (d. s. Papiere, welche nur Hanf- und Leinenfasern mit geringem Zusatz von Baumwollfasern enthalten, und deren Aschengehalt nicht höher als 2,5 p. z. ist), welche sämtlich als Kanzlei- und Briefpapiere bezeichnet sind, beträgt der gezahlte Durchschnittspreis 1,42 M. für 1 k; jedoch übersteigen einige Papiere, namentlich die als Briefpapiere bezeichneten, den Durchschnittspreis um mehr als 100 p. z. So ist z. B. das schlechteste Papier dieser Klasse um 122 p. z. teurer als das beste. Angesichts dieses Umstandes dürfte es angezeigt sein, die Vermutung auszusprechen, dafs in erster Linie wohl der Name („Brief“-Papier, besonders Wiener Briefpapier) mit in Anrechnung gestellt zu werden pflegt; denn es ist kaum anzunehmen, dafs die technischen Schwierigkeiten in der Herstellung oder der geringere Bedarf an solchen Papieren allein einen so hohen Preisunterschied rechtfertigen. Man wird hoffentlich in der Folge mehr Nachdruck auf den inneren Wert der Ware legen und wohl nicht mehr des leeren Namens wegen hohe Preise für ein „ausländisches“ oder als „ausländisch“ bezeichnetes Papier zahlen.

Im allgemeinen findet man innerhalb der Stoffklasse I die bekannte Erfahrung bestätigt, dafs durch den Baumwollzusatz die Dehnbarkeit des Papieres erhöht wird.

Die zur Untersuchung gelangten Papiere der Stoffklasse II (Papiere, welche nur Hanf-, Leinen- und Baumwollfasern mit geringem Zusatze von Zellstoff enthalten, und deren Aschengehalt nicht höher als 3 p. z. ist) sind durchgängig als Kanzlei- und Mundierpapiere bezeichnet. Die Durchschnittspreise für Stoffklasse I und II sind dieselben, obwohl man füglich annehmen darf, dafs durch die Zulassung der Ersatzstoffe (Stroh, Holzzellstoff u. s. w.) die Herstellung erleichtert sein mufs. Beim Vergleiche der Einzelpreise in beiden Stoffklassen kann man ein Fallen der Preise mit der Abnahme der Güteklassen kaum wahrnehmen. Besonders zu bemerken ist noch, dafs die Festigkeitseigenschaften nach den beiden Hauptrichtungen bei den meisten Papieren der Klasse II starke Abweichungen aufweisen. Im allgemeinen zeigen auch in dieser Stoffklasse die geringwertigen Papiere eine gleichmäfsige Durchsicht; sie sind hauptsächlich wohl des Aussehens wegen stark gebleicht und kurz gemahlen.

Von den untersuchten 37 Papieren der Stoffklasse III (Papiere von beliebiger Zusammensetzung, jedoch ohne Zusatz von Holzschliff und mit nicht mehr als 15 p. z. Asche) sind 17 als Kanzlei-,

Mundier- u. s. w. Papiere, 14 als Konzeptpapiere und 5 als Brief- bezieh. Fein-Kanzleipapiere bezeichnet worden. Von den 17 Kanzleipapieren fallen 7 Stück in die Festigkeitsklasse 4 (Reißlänge nicht weniger als 3000 m, Dehnung nicht weniger als 2,5 p. z.), und 3 Stück in Klasse 5, während 7 gar in die Klasse 6 eingereiht werden mußsten. Von diesen Papieren kosten die ersteren, die besseren, durchschnittlich 1,36 M., die mittleren 1,67 M. und die schlechtesten, Klasse 6, 1,41 M. für 1 k beschwerungsfreien Papieres.

Bei den 14 Konzeptpapieren, welche mit Ausnahme von zweien den in den „Grundsätzen für amtliche Papieruntersuchungen“ gegebenen Anforderungen nicht genügen, beträgt der Durchschnittspreis, für das unbeschwerte Papier gerechnet, 1,15 M., und sind auch hier die schlechteren Papiere wesentlich teurer als die den Anforderungen genügenden besseren.

Von den 5 als Brief- bezieh. als Fein-Kanzleipapier bezeichneten Sorten genügt nicht eine einzige den amtlichen Anforderungen. Der Mittelpreis für dieselben ist trotzdem 1,69 M. für 1 k und ist bei höchst mangelhaften Papieren bis zu 72 p. z. teurer als die Papiere der Stoffklasse I, im Durchschnitte gerechnet. Die Einheitspreise der vorgenannten Stoffklasse III sind in der Zusammenstellung auf ein Papier mit 3 p. z. Aschengehalt umgerechnet, unter der Voraussetzung, daſs mit Bezug auf die Güte des Papieres ein Aschengehalt mindestens ohne Wert, bis zu einem geringen Maſse aber nicht immer zu vermeiden ist.

Der Durchschnittspreis der Papiere aus Stoffklasse IV (Papiere von beliebiger Stoffzusammensetzung und mit beliebigem Aschengehalt) stellte sich auf 1,17 M. für 1 k beschwerungsfreies Papier. Es mag nur noch darauf hingewiesen werden, daſs namentlich die Ergebnisse der Dehnbarkeit und des Widerstandes gegen Zerknittern bei dieser Papierklasse fast durchweg auſserordentlich gering ausgefallen sind.

Schlagender als durch die vorgeschilderten Untersuchungsergebnisse kann wohl kaum die Notwendigkeit einer Reform auf dem Gebiete des Papierbezuges für das Aktenmaterial nachgewiesen werden. (*Dingl. polyt. Journ.* 1887. **264.** 12. 608).

Zur Bestimmung des Schmelzgrades von Paraffin, von L. Weinstein. Jährlich werden tausende von Zentnern Paraffin in den Handel gebracht, deren einziger Wertmesser die Höhe des Schmelzpunktes ist. Erst in zweiter Linie kommen Farbe und Transparenz bei der Bestimmung in Betracht. In streitigen Fällen wird häufig der Entscheid des Chemikers angerufen. So einfach nun die Bestimmung des Schmelzpunktes ist, so merkwürdig ist es, daſs von verschiedenen Chemikern Resultate abgegeben werden, welche Differenzen bis 3° C. aufweisen. Der Grund hierfür liegt in dem Mangel einer allgemein angenommenen Definition des Schmelzpunktes. Je mehr neue Vorschläge, um so ärger wird die Verwirrung. Man muſs sich der Technik anschlieſsen und deren Definition annehmen. Hier ist man übereingekommen, denjenigen Punkt als Schmelzgrad zu be-

zeichnen, bei dem die geschmolzene Masse zu erstarren beginnt. Dies ist zwar nicht ganz korrekt, aber seit langen Jahren üblich. Man hat den Erstarrungspunkt gewählt, aus dem einfachen Grunde, weil das Erstarren der Masse der einzige Vorgang ist, der momentan vor sich geht und genau zu beobachten ist. Man kann sich davon überzeugen, dafs bei Paraffin und vielen Fettkörpern der Erstarrungspunkt und der Punkt des vollständigen Geschmolzenseins so dicht beieinander liegen, dafs es gerechtfertigt erscheint, den Erstarrungspunkt dem Schmelzpunkt zu substituieren. Das Gegentheil ist zwar behauptet worden, aber mit Unrecht. Weil Fette sehr schlechte Wärmeleiter sind, so werden sie beim Schmelzen häufig überhitzt, während bei langsamem Erwärmen nie eine gröfsere Differenz als 0,2° C. gefunden wird.

In den wissenschaftlichen Laboratorien pflegt man allgemein den Schmelzpunkt einer Substanz derartig zu bestimmen, dafs dieselbe in einer Kapillare in einem geeigneten Bade erhitzt und die Temperatur des Bades abgelesen wird. Diese fast allen Chemikern geläufige Methode gibt auch für Paraffin vorzügliche Resultate. Da die Fette meistens zähe oder biegsame Massen sind, so sammelt man am besten an dem offenen Ende der Kapillaren eine genügende Menge Substanz, verflüssigt dieselbe und schleudert sie durch einen Ruck in den geschlossenen Teil des Rohres, wo sie alsbald erstarrt. Man beobachte, nachdem die Flüssigkeit des Bades hinreichend erhitzt ist, um die Probe zu verflüssigen, während des Abkühlens das Thermometer, agitiere ein wenig und bezeichne den Punkt als Schmelzgrad, bei dem das erste Zeichen von Erstarrung auftritt. Die Resultate differieren selten mehr als um 0,1—0,2° C., vorausgesetzt, dafs man im Röhrchen eine wirkliche Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Masse besitzt. Davon hängt allein die Richtigkeit des Resultates ab, denn in einer homogen aussehenden Tafel Paraffin sind häufig Zonen von ganz verschiedenen Schmelzpunkten zu finden, wie dies auch bei Butterfett beobachtet ist. In einer 5 cm dicken Tafel fanden sich von oben nach unten fortschreitend im Abstand von 1 cm folgende Zonen: Oberfläche 50° C., 1 cm tief 49,6° C., 2 cm tief 50,2° C., 3 cm tief 50,4° C., 4 cm 50,2° C., Unterseite 50° C.

Nach folgendem Verfahren erhält man eine gute Durchschnittsprobe. Nachdem die zur Probenahme zu benutzenden Stücke der Ladung entnommen sind, schmelze man dieselben, und giefse, nachdem die geschmolzene Masse umgerührt ist, etwa 100 g in ein viereckiges Blechschälchen, welches auf Wasser schwimmt. Hat dasselbe eine Kantenlänge von 12—13 cm, so erhält man eine Tafel von 5—6 mm Dicke. Sticht man nun mit der Kapillare senkrecht aus der Tafel eine Probe, so ist man sicher, in der kleinen Masse, die zur Verwendung gelangt, doch eine genaue Durchschnittsprobe zu besitzen. Unerläfslich ist diese Art Probenahme, wenn es sich um die Bestimmung von Rohparaffinen, sogenannten Paraffinschuppen handelt.

Gänzlich verwerflich sind alle Methoden, welche darauf beruhen, dafs durch die verflüssigte Masse ein Quecksilbertropfen in Bewegung

gesetzt wird oder gar ein elektrischer Strom ausgelöst wird. Die einfachste Methode ist stets die beste, und kein mechanisches Werk vermag in diesem Falle die Beobachtung zu ersetzen. Diese Methoden mögen vorzüglich sein bei einheitlichen chemischen Körpern, die in einem kurzen Intervall schmelzen und nicht zu schlechte Wärmeleiter sind.

Um nun die Angaben der Fabrikanten oder Händler kontrollieren zu können, muſs man die in den verschiedenen Industriezentren üblichen Methoden kennen. Die alte Hallenser Vorschrift lautet: Laſs ein Körnchen Paraffin auf warmem Wasser schmelzen, beobachte während des Abkühlens das in das Wasser eingetauchte Thermometer, bezeichne den Punkt als Schmelzgrad, bei dem sich ein Erstarrungshäutchen auf dem Paraffintropfen bildet. Die amerikanische Vorschrift lautet: Man schmelze eine genügende Menge Paraffin in einem Bechergläschen, lasse erkalten und lese den Grad ab, bei dem die flüssige Masse das erste Zeichen von Erstarrung zeigt (the first sign of stiftening). Die schottische resp. englische Methode heiſst: Schmilz das Paraffin in einem Tiegel, bis es völlig geschmolzen ist, dann rühre mit dem Thermometer um, bis die Hälfte der geschmolzenen Masse wieder erstarrt ist. Auf dieser Stufe wird das Quecksilber im Thermometer für einen Augenblick feststehend bleiben und so den Schmelzgrad anzeigen. NB. Die Kugel des Thermometers muſs immer ganz von geschmolzenem Paraffin bedeckt sein.

Die Hallische, die amerikanische und die Kapillarrohr-Methode geben gleiche Resultate. Hat man eine schottische Angabe zu kontrollieren, so muſs man sich so gut als möglich an die obige Anleitung halten. Durchschnittlich fällt sie um ca. 2° C. niedriger aus als die andern Angaben der andern 3 Methoden. Die Anwendung von geaichten Normalthermometern ist unerläſslich. (*Chem. Ztg.* 1887.52.784.)

2. Nahrungs- und Genuſsmittel.

Über eine neue Methode zur Bestimmung der Kunstbutter, von F. Sestini. Mayer (*Milchztg.* **14.** 129. 145; *Ann. de la science agronomique française et étrangère.* **2.** 292) hatte zur Prüfung von Butter auf Verfälschung die folgende Methode vorgeschlagen: Schütteln von 0,6 g Butter mit je 12 ccm wenig alkalihaltigem Wasser unter Erhitzen auf 35°, Eingieſsen der Emulsion in einen Trichter, der unten durch einen mit einem Schlauche und einem Quetschhahne verschlossen ist, langsames Ablassen der Hälfte des Wassers und Nachwaschen mit lauwarmem Wasser, bis solches nicht mehr milchig abflieſst, schlieſsliches völliges Abziehen der Flüssigkeit. War die geprüfte Butter rein und nicht geschmolzen worden, so muſs sich auf den Wandungen des erkalteten Trichters fein verteilte käsige Substanz vorfinden, war dagegen der Butter nur ein Viertel Kunstbutter oder eines andren, vorher geschmolzenen Fettes zugefügt worden, so wird der Trichter mit Öltröpfchen (Fettaugen) bedeckt sein. Verf. hat nun beobachtet, daſs auch viele, von ihm als unverfälscht erachtete Butterproben bei

obiger Prüfungsart als Kunstprodukte oder zum wenigsten als verfälscht zu verurteilen gewesen wären. Verf. erkannte weiter, daſs die Muster Naturbutter, welche der MAYERschen Probe nicht stand hielten, ziemlich starke, die andern kaum saure Reaktion zeigten. Weiter ergab sich, daſs aus süſsem Rahme bereitete Butter die MAYERsche Probe aushielt, während das aus saurem Rahm gewonnene Produkt nur schwache käsige Ablagerungen und einige groſse Fettaugen ergab. Butter aus Rahm, der mit Hilfe von Natriumbikarbonat vor dem Sauerwerden bewahrt worden war, verhielt sich dem Produkte aus süſsem Rahme ähnlich. Die von MAYER als käsige Masse bezeichneten Ablagerungen aus reiner Butter auf den Trichtern können nur zum allergeringsten Teile aus Eiweiſskörpern bestehen, da dieselben sich in Benzol und Äther fast vollständig lösen, und der Rückstand kaum die MILLONsche Reaktion gibt. (*Atti Società Toscana dei Scienze Naturali.* **5.** 218—23. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 734.)

Die Prüfung der Butter durch das Margarimeter[1], von F. BENECKE. Nach den Angaben von FLEISCHMANN schwankt das spez. Gewicht des Butterfetts bei Siedehitze des Wassers zwischen 0,8650 und 0,8685, während sich dasjenige aller andern Fette nicht über 0,8610 erhebt. Nach AMBÜHL soll das spez. Gewicht der Tier- und Pflanzenfette bei 100° C., zwischen 0,8580 und 0,8600 liegen. Auf Grund dieser Thatsachen wird die Unterscheidung der Natur- und Kunstbutter durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei Siedehitze des Wassers empfohlen, da das Butterfett ein höheres spez. Gewicht hat, als andre tierische und pflanzliche Fette.

Nach dem Verf. sind die obigen Angaben ungenau. Er bestimmte von drei Pflanzenölen die spezifischen Gewichte bei Siedehitze des Wassers und fand für Erdnuſsöl 0,8630, für Sesamöl 0,8675 und für Mohnöl 0,8710. Demnach beruht die Methode zur Prüfung der Butter durch das Margarimeter auf einer unzuverlässigen Grundlage. Sie ist trotzdem nicht ganz wertlos, da sie als Vorprüfung benutzt werden kann. Das Resultat wird aber nur dann verwertbar sein, wenn das Margarimeter ein geringeres spez. Gewicht aufweist, als es für Naturbutter zeigen soll, denn bei einem gleichhohen spez. Gewicht ist eine Verfälschung, wie sich aus den Bestimmungen des Verfs. ergibt, durchaus nicht ausgeschlossen. Ein Gemisch von 50 p. z. ausgelassenem Rindertalg und 50 p. z. Möhnöl zeigte im Margarimeter ein spez. Gewicht von 0,865. (*Milch-Ztg.* **16.** 359—60. *Chem. Centr.-Blt.* 1887. 735.)

8. Pharmazie.

Ferrum aceticum, von A. BLOCH. Um ein frisch gefälltes Eisenoxydhydrat zu erhalten, welches sich in Essigsäure vollständig und

[1] Es ist die von ESTCOURT empfohlene, von E. KÖNIGS ausgearbeitete Methode (*Correspondenzbl. d. Ver. anal. Chem.* 1878. S. 13) gemeint.

leicht löst, setzt der Verf. den ausgewaschenen Niederschlag in Form eines Klumpens auf Fliefspapier einer strengen Kälte aus und erhält auf diese Weise ein Gemenge von Eisenoxydhydrat mit kleinen Eiskristallen. Dies bringt er auf einen mit hygroskopischer Watte verschlossenen Trichter in die Wärme, worauf das Wasser leicht abtropft, und das in Essigsäure leicht lösliche Hydrat zurückbleibt. (*Pharm. Ztschr. f. Rufsl.* **26.** 210. *Chem. Centr.-Blt.* 1887. 730.)

Kleine Mitteilungen.

Meteoreisen. Augusta County im Staate Virginia ist dem amerikanischen *Journal of Science* zufolge eine ergibige Fundstelle für Meteorstücke, denn in kurzer Zeit wurden daselbst nacheinander 4 ziemlich grofse Stücke aufgefunden und jetzt bereits das fünfte. Dieses Stück setzt sich nach der vom Prof. J. W. Mallet vorgenommenen Analyse zusammen aus 90,293 p. z. Eisen, 8,848 Nickel, 0,486 Kobalt, 0,243 Phosphor, 0,177 Kohle, mit Spuren von Kupfer, Zinn, Schwefel, Kieselerde, Mangan, Chrom und Chlor. (*The Engineer.* 1887. 149.) K.

Ein sehr intensives Desodorans für Jodoform ist Terpentinöl. Dasselbe eignet sich zum Entfernen des Jodoformgeruches von den damit beschmutzten Händen. Hierzu werden die betreffenden Stellen mit Terpentinöl eingerieben und in einer halben Minute mit Seifenspiritus oder mit gewöhnlicher Seife nachgewaschen. Auf gleiche Weise lassen sich mit Jodoform beschmutzte Löffel und andre Gerätschaften reinigen. (*Ztschr. des allg. österr. Apoth.-Ver.* **41.** 226—27. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 725.)

Vereinsnachrichten.

Die diesjährige Generalversammlung des Vereins analytischer Chemiker berufe ich, entsprechend dem Beschlusse der letzten Generalversammlung und des Vorstandes auf den **10. bis 12. September** nach **Hannover.** Ausführliche Programme werden den Mitgliedern 3 Wochen vor der Versammlung zugestellt werden. Anmeldungen von Vorträgen für den 12. September bitte ich direkt an den Geschäftsführer gelangen lassen zu wollen.

C. Schmitt,
Präsident.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium
der
Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 31. VII. Jahrgang. 6. August 1887.

Vereinsnachrichten.

Die diesjährige Generalversammlung des Vereins analytischer Chemiker berufe ich, entsprechend dem Beschlusse der letzten Generalversammlung und des Vorstandes auf den **10. bis 12. September** nach **Hannover.** Ausführliche Programme werden den Mitgliedern 3 Wochen vor der Versammlung zugestellt werden. Anmeldungen von Vorträgen für den 12. September bitte ich direkt an den Geschäftsführer gelangen lassen zu wollen.

C. Schmitt,
Präsident.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über die Dichte des flüssigen Methans, sowie des verflüssigten Sauerstoffes und Stickstoffes, von K. Olszewsky. Zur Feststellung dieser Punkte wurde vom Verf. folgender Weg eingeschlagen:

Das zur Kühlung der in einer Glasröhre eingeschlossenen Gase benutzte Äthylen wurde zunächst mit Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt und gelangte darauf in ein Schlangenrohr, welches mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther umgeben war. Wurde das Gefäfs, in welchem sich dies Gemisch befand, mit einer Luftpumpe verbunden, so sank die Temperatur desselben auf — 100°. Das so abgekühlte Äthylen wurde dann in den zur Kühlung der Gase benutzten Apparat eingefüllt. Das flüssige Äthylen verbleibt hier unter Atmosphärendruck ganz ruhig und kann in diesem Zustande stundenlang aufbewahrt werden. Wird nun der Kühlapparat mit der Luftpumpe verbunden, so gerät das Äthylen in heftiges Kochen. Seine Temperatur wird dadurch rasch herabgesetzt, so dafs das Kochen nach

einiger Zeit aufhört und sich die Verdampfung auf die Oberfläche der Flüssigkeit beschränkt. Die Temperatur sinkt hierbei auf unter — 150°. Sobald diese Temperatur erreicht ist, wird der Druck in dem Verdichtungsgefäfse auf 40—60 Atmosphären vergröfsert, wobei sich dann ein bedeutendes Quantum des Gases verflüssigt.

Wurde jetzt der Druck der äufseren Gase auf unter 100 mm Quecksilber erniedrigt, so sank die Temperatur beim Sauerstoff auf — 198°, bei der Luft auf — 205°, beim Stickstoff auf — 213° herab.

Später gelang es Olszewsky, noch niedere Drucke bis zu 4 mm Quecksilber zu erzielen. Die hierbei erhaltenen Temperaturen waren beim Sauerstoff — 211°, bei der Luft — 220°; Kohlenoxyd erstarrte bei — 207° und 100 mm Druck, Grubengas bei — 185,8° und 80 mm Druck, Stickoxyd bei — 167° und 138 mm Druck, Stickstoff bei — 214° und 60 mm Druck. Bei Erniedrigung des Druckes auf 4 mm, zeigte der vom festen Stickstoff umgebene Wasserstoffthermometer die äufserst niedrige Temperatur von — 225°.

Von den auf obige Weise erhaltenen verflüssigten Gasen wurden zunächst die Siedetemperaturen bei gewöhnlichem atmosphärischen Druck mittels des Wasserstoffthermometers bestimmt und folgende Werte erhalten:

Methan	— 164°
Sauerstoff	— 181,4°
Stickstoff	— 194,4°
Kohlenoxyd	— 190°
Stickoxyd	— 153,6°

Zur Bestimmung der Dichte war das die Flüssigkeit enthaltende Gefäfs mit einer Teilung versehen. Wurde nun das Volum im flüssigen und gasförmigen Zustande bestimmt, so ergab sich daraus die Dichte im flüssigen Zustande und bei Atmosphärendruck. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

Methan	0,415
Sauerstoff	1,124
Stickstoff	0,885.

(*Wied. Ann.* 31. 58. *Naturf.* 1887. 253.)

Iridium in den Münzmetallen der New Yorker Münze. In manchem Golde, selten im Silber werden die darin vorkommenden Körnchen von Osminirid, Platinirid und andern Metallen der Platingruppe in münzlicher Hinsicht gewöhnlich mit dem Namen Iridium bezeichnet. Diese Körnchen wechseln sehr in der Form, in den Verhältnissen der verschiedenen Metalle und in der Menge bei verschiedenen Goldvorkommnissen. Gewöhnlich sind sie als Klümpchen oder Pünktchen, ohne legiert zu sein, in dem Metalle verteilt, namentlich unten an den Barren oder in dem Bodensatze im Schmelztiegel angehäuft. In den amerikanischen Münzen wurde man auf das Iridium zuerst aufmerksam bei Verarbeitung von Gold aus Kalifornien und aus den Fraser-River Goldseifen. Auch enthalten die Goldkörner von

Zentral- und Südamerika diese Substanz in nicht unbeträchtlicher Menge. Zur Zeit findet man dasselbe in Münzen und Probieranstalten nicht nur im Goldsande, sondern auch in Barren von Juwelieren, in gewöhnlichen Barren, Amalgamen, Münzen und im raffinierten Golde. Man muſs sehr sorgfältig auf seine Anwesenheit achten. Nach TORREY war in den Jahren 1854 bis 1856 das Verhältnis des Iridiums im kalifornischen Golde $^1/_2$ Unze in 1 Million Dollars, später 7—8 Unzen. In den Jahren 1865 bis 1881 hat man an 200 Unzen Iridium aus verschiedenen Depositen erhalten. Man hat z. B. aus 143,29 Unzen Gold beim Schmelzen 10,50 Unzen Iridiumkörner und 6,50 Unzen Platinschwamm = 12 p. z. erhalten. Die Anwesenheit des Iridiums im Golde führt zu groſsen Übelständen. Unlöslich in Säuren gelangt dasselbe leicht ins Feingold und es ist dann unmöglich, daraus gefertigten Juwelierarbeiten, Platten u. s. w. eine vollständig glatte und polierte Oberfläche zu geben, und zuweilen sind die Körner so klein, daſs man sie nur mit einem Vergröſserungsglase entdecken kann. Um soviel als möglich diesen Übelstand zu vermeiden, muſs man in den Münzen die gröſste Sorgfalt auf die Untersuchung des Goldes nach dem Schmelzen verwenden. Der Probierer muſs damit eine doppelte Untersuchung vornehmen, zuerst am Barren und an der genommenen Probe, eine gleiche der Schmelzer und Raffinierer, wenn er das Metall von dem Inspektor erhält, worauf eine Trennung des iridhaltigen Goldes vom iridfreien vorgenommen und ersteres für sich behandelt wird, wozu in den Münzen verschiedene Methoden angewandt werden. Das Problem ist ein zweifaches, erstens dabei das Interesse sowohl des Depositars als des Schmelzers und des Raffinierers wahrzunehmen; zweitens das schädliche Metall abzuscheiden vor Sendung des dasselbe enthaltenden Goldes in die Scheidung, wo es, wenn dahin gelangt, alles Metall und die Apparate verdirbt und mehr oder weniger in das Feingold und Feinsilber gelangt. Zur Lösung des ersten Problems ist es in einigen Münzen gebräuchlich, nach einer Untersuchung das Gewicht des in einem Depositum enthaltenen Iridiums zu schätzen und den Gehalt vom Golde abzuziehen, z. B. $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{50}$ einer Unze von dem Gewichte des Goldes nach dem Schmelzen. Durch einige Proben kann die ungefähre Schätzung leicht geschehen, selbst bei geringen Mengen. Eine andre Methode, namentlich bei reichen Depositen, bestand darin, das geschmolzene Metall einige Zeit ruhig stehen zu lassen, wobei das Iridium zu Boden geht, worauf der Iridium, Gold und Silber enthaltende König für sich behandelt wurde. Diese Methode war erfolgreicher, wenn die Körner groſs waren. In andern Fällen wurden aus den geringen Mengen der iridiumhaltigen Schmelze Ag u. s. w. gelöst und aus der gefundenen Menge Rückstand auf das ganze Depositum kalkuliert.

Eine andre Methode, welche seit einigen Jahren in der Münze zu New York ausgeführt wird, besteht darin, den iridiumhaltigen Barren mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte Silber zu schmelzen und die Schmelze nach dem Umrühren einige Zeit ($^1/_2$—$^3/_4$ Stunde) stehen zu lassen, wobei sich das Iridium vollständiger zu Boden setzt.

Man gieſst die iridiumfreie Legierung vom Bodensatze ab, bringt den Tiegel nochmals in den Ofen, um am Rande haftendes Metall zu dem König herabzuschmelzen, wägt das gereinigte Metall und den König, prüft ersteres auf Iridium und, wenn frei davon, auf den Goldgehalt, dann auch den König auf letzteren. Enthält das gereinigte Metall noch Iridium, so schmilzt man dasselbe zu vorstehendem Zwecke nochmals mit Silber zusammen. Enthält der iridhaltige König Gold, so fügt man Silber hinzu, schmilzt und läſst absetzen, wobei das Gold ins Silber geht und dann etwaige Spuren von Gold im iridhaltigen König durch Probieren bestimmt werden.

Hat man eine Anzahl iridreicher Könige angesammelt, so löst man das Silber mittels Salpeter- oder Schwefelsäure daraus weg, behandelt den Rückstand mit Königswasser, fällt vorhandenes Gold und das Platin, wäscht und trocknet den Rückstand, welcher aus unreinem Iridium besteht. Früher verkaufte man dasselbe an Goldfedernfabrikanten. Zur Zeit wird das Produkt versiegelt in den Münzgewölben aufbewahrt und auf den Markt gebracht. (*Berg- und Hüttenm.-Ztg.* 1887. 255.)

Zur Kenntnis des Sonnenblumen- und Maisöles, von JOSEF SPÜLLER. Zu den technisch wichtigeren Ölen zählt man auch das Sonnenblumen- und Maisöl, von welchen bisher nur die qualitativen Reaktionen ermittelt wurden, deren Verläſslichkeit und Anwendbarkeit aber bekanntlich eine sehr geringe ist. Verf. hat daher die jetzt üblichen quantitativen Untersuchungsmethoden auf dieselben angewendet und teilt seine diesbezüglich gewonnenen Erfahrungen mit:

I. Sonnenblumenöl.

Jodzahl des Öles (nach v. HÜBL, vgl. *Rep. anal. Chemie.* 1884. 301.) = 128,9 bis 129,4. Jodzahl der freien Fettsäuren = 133,2 bis 134,0,

Verseifungswert des Öles (KÖTTSTORFERsche Zahl, vgl. *Correspondenzbl. d. Ver. anal. Chem.* 1879. 40) 193,0 bis 193,3. Verseifungswert der freien Fettsäuren = 201,3 bis 201 mg, 8 KOH auf 1 g Substanz.

Unverseifbare Bestandteile = 0,31 p. z.

HEHNERsche Zahl (vgl. *Hann. Monatsschrift.* 1879. 2), Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren: 94,98 p. z.

Sauerstoffabsorptionsvermögen des Öles: Nach 2 Tagen = 1,97, nach 7 Tagen 5,02 p. z. Das Sauerstoffabsorptionsvermögen der freien Fettsäuren beträgt nach denselben Zeiten = 0,85 und 3,56 p, z., nach einem Monat = 6,3 p. z. Bei dieser Bestimmung wurde nach dem Vorgange v. HÜBL Kupfer angewendet.

Flüchtige Fettsäuren sind im Sonnenblumenöl nicht enthalten, ebenso enthält das Öl keine freien Fettsäuren.

Temperaturerhöhung beim Mischen mit konzentrierter Schwefelsäure (nach MAUMENÉ, vgl. *Dingl. pol. Journ.* 1882. **243.** 323) = 67,5°.

Das untersuchte Öl stammte aus Ungarn, wurde durch kaltes Pressen erhalten und zeigte 0,9258 spez. Gew. Ein vom Verf. aus

den Sonnenblumensamen durch Extraktion mit Äther dargestelltes Sonnenblumenöl zeigte nach dem Abdestillieren und gänzlichen Vertreiben des Äthers durch anhaltendes Hindurchleiten von Wasserstoffgas durch das mittels eines Wasserbades erwärmte rückständige Öl eine Jodzahl von 127,9 bis 128,2 und einen Verseifungswert von 192.

II. Maisöl.

Jodzahl des Öles (nach v. Hübl) = 194,4 bis 119,9. Jodzahl der freien Fettsäuren = 125,0.

Verseifungswert des Öles (Köttstorfersche Zahl) = 188,1 bis 189,2. Verseifungswert der freien Fettsäuren = 198 mg, 4 KOH auf 1 g Substanz.

Unverseifbare Bestandteile = 1,35 p. z., also etwas höher, als es im allgemeinen bei den Ölen der Fall ist.

Reichertsche Zahl (vgl. *Hann. Monatsschrift.* 1879. 5 und W. Heintz das. 1879. 4, Gehalt an flüchtigen Fettsäuren) nach der ursprünglichen Vorschrift und bezogen auf 2g,5 des Öles = 0,33.

Hehnersche Zahl (Ausbeute an unlöslichen Fettsäuren) = 94,7 p. z.

Temperaturerhöhung beim Mischen mit konzentrierter Schwefelsäure (nach Maumené) = 56°.

Freie Fettsäuren sind keine vorhanden.

Sauerstoffabsorptionsvermögen nach 14 Tagen keines.

Das untersuchte Öl wurde im Laboratorium durch Extraktion von Mais, wie dies oben beim Sonnenblumenöl beschrieben ist, dargestellt. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. 264. 626.)

Empfindliches Reagens auf Kupfersalze. Aliamet gibt im *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1887. Bd. 47. S. 754 ein äufserst empfindliches Reagens auf Kupferverbindungen an, mittels dessen man imstande ist, die Gegenwart von 0,000,000,33 g Kupfersulfat in 1 ccm Lösung zu erkennen. Es besteht dieses Mittel in einer kalt gesättigten Lösung von neutralem Natriumsulfit, die mit Pyrogallussäure versetzt wird, welch letztere sich farblos darin löst. In mäfsig konzentrierten Kupferlösungen ruft das Reagens eine blutrote Färbung hervor, ähnlich der durch Einwirkung von Rhodankalium auf Eisensalze bewirkten. Bei Lösungen von obiger Verdünnung entstand noch eine deutliche Rosafärbung. Verf. gibt an, dafs diese Lösung längere Zeit sich aufbewahren läfst, ohne sich zu bräunen. Pyrogallussäure allein bewirkt eine weit weniger empfindliche Färbung. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. 264. 636.)

Zur Untersuchung der Zucker auf andre Zuckerarten als Rohrzucker, von Creydt. I. Bestimmung von Invertzucker: Die vor nicht langer Zeit von einer besonderen Kommission festgestellte Methode der Bestimmung von Invertzucker nach Herzfeld (*Rep. anal. Chemie.* 1886. S. 144) hat schon jetzt gezeigt, dafs sie nicht allen Anforderungen, welche man an sie stellt, vollauf genügt. H. Boden-

BENDER und R. SCHELLER haben nun nach der *Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches*, 1887. Bd. 37 S. 138 Untersuchungen ausgeführt, um womöglich zu einer noch bessern Methode zu gelangen und hierzu die Anwendung des von DEGENER empfohlenen SOLDAINIschen Reagens (*Rep. anal. Chemie.* 1887. 263) gewählt und Vergleiche über die nach beiden Verfahren zu erlangenden Ergebnisse angestellt. Die Versuche, welche die Verfasser gleich nach der Veröffentlichung der HERZFELDschen Methode ausführten, haben ergeben, daſs dieselbe zwar unter genauester Einhaltung der von HERZFELD empfohlenen Vorschriften richtige Werte liefern kann, daſs die Endzahlen indessen bei den geringsten Abweichungen in der Arbeitsweise sehr leicht schwankend ausfallen und bei Anwesenheit von sehr geringen Mengen Invertzucker verhältnismäſsig groſse Unterschiede ergeben können.[1]

BODENBENDER und SCHELLER prüften den Einfluſs, welchen verschiedene Umstände auf das Ergebnis der Invertzuckerbestimmung nach HERZFELD (mit FEHLINGscher Lösung unter genau vorgeschriebenen Verhältnissen) ausüben können; diese Umstände sind: die Art der Erhitzung und der Abkühlung, die Gegenwart des Rohrzuckers und der sog. BODENBENDERschen Substanz. Sie fanden dabei, daſs die gründlichste Beseitigung aller dieser schädlich wirkenden Einflüsse sich wohl nur durch eine doppelte Kupferbestimmung vor und nach der Zerstörung des Invertzuckers erreichen lieſse. Diese Bestimmungsweise scheint der einzig richtige Weg, auf welchem man, vorausgesetzt, daſs an der Anwendung der FEHLINGschen Lösung festgehalten werden soll, über den wahren Invertzuckergehalt in zuckerhaltigen Produkten auf gewichtsanalytischem Wege Aufschluſs erzielen kann. Zweifelsohne hat diese Methode den ganz unschätzbaren Vorzug, daſs alle Fehler, welche durch die Anwesenheit des Rohrzuckers entstehen, auf das richtige Maſs zurückgeführt, und daſs die durch verschiedene Arbeitsweise der Chemiker verursachten vollständig beseitigt werden. Zweckmäſsig wird man hierbei das Alkali, welches zur Zerstörung des Invertzuckers dient, bei der Bereitung der FEHLINGschen Lösung weglassen.

Gegen diese Arbeitsweise ist freilich der Einwand berechtigt, daſs sie sich für die Handelsuntersuchungen als zu umständlich erweisen dürfte. Die doppelte Bestimmung, ohne die man beim Festhalten an der Anwendung der FEHLINGschen Lösung um so weniger auskommen dürfte, als in den verschiedenen Laboratorien doch nicht gleichmässig

---

[1] BODENBENDER und SCHELLER haben damals die Veröffentlichung dieser Versuche unterlassen, einerseits in der Hoffnung, daſs die Methode durch einige Verbesserungen brauchbarer werden würde, als es den Anschein hatte, und weil kein Miſstrauen gegen die eben geschaffene Methode erregt werden sollte, anderseits weil HERZFELD nach mündlicher Verständigung auf die Hauptfehlerquellen später aufmerksam machte und dieselben durch eingehendere Angaben zu beseitigen suchte. Im Übrigen ist HERZFELD selbst der Ansicht, daſs nach seiner Methode sich höchstens ganze Zehntel, als 0,1, 0,2, 0,3 u. s. w. Invertzucker im Rohrzucker bestimmen lassen, keineswegs Hundertstel und am allerwenigsten Hundertstel, welche unter 0,1 liegen.

Heute, wo jene Hoffnungen nicht erfüllt scheinen, ebenso wie zahlreiche Fachgenossen fortwährend erhebliche Abweichungen in den Untersuchungen verschiedener Handelschemiker nach HERZFELDs Methode nachwiesen, tragen die Verf. um so weniger Bedenken, die angestellten Versuche zum Teile anzuführen, als HERZFELD selbst schon früher die Veröffentlichung derselben wünschte.

nach HERZFELDS Vorschrift gearbeitet wird, würde also folgendermaßen auszuführen sein:

Von dem zur Bereitung der FEHLINGschen Lösung erforderlichen Ätzkali werden 40 g mit 175 g Seignettesalz zu 400 ccm, 20 g zu 100 ccm gelöst.

A. 10 g (50 ccm) des zu untersuchenden, mit Bleiessig geklärten Zuckers werden im ersten Falle bis zum Kochen erhitzt, in die Lösung 50 ccm FEHLINGsche Lösung (zusammengesetzt aus 25 ccm Kupferlösung + 20 ccm der alkalihaltigen Seignettesalzlösung + 5 ccm der Kalilauge), welche gleichfalls zum Sieden erhitzt ist, eingetragen und genau 2 Minuten gekocht.

B. 10 g (50 ccm) des geklärten Zuckers werden im zweiten Falle mit 5 ccm der obigen Kalilauge 10 Minuten gekocht (wobei man das verdampfte Wasser möglichst ersetzt), dann 25 ccm Kupferlösung + 20 ccm der alkalihaltigen Seignettesalzlösung eingetragen und wieder 2 Minuten im Kochen erhalten.

Die bei B. erhaltene Kupfermenge wird von der sich nach A. ergebenden abgezogen und der Unterschied auf Invertzucker berechnet.

Die Verf. ziehen aus ihren Versuchen den allgemeinen Schluſs, daſs eine genaue Bestimmung kleiner Invertzuckermengen neben Rohrzucker nicht ausgeführt werden kann, und daſs besonders die qualitative Bestimmung in der allgemein üblichen Form nicht möglich, ja sogar bei Anwendung der FEHLINGschen Lösung überhaupt undenkbar ist. Sie schlagen hiernach, wie oben erwähnt, das von DEGENER empfohlene SOLDAINIsche Reagens als Ersatz für das bisher angewendete vor; dasselbe ist bekanntlich eine Lösung von basisch kohlensaurem Kupfer in einer solchen von doppelt kohlensaurem Kali.

Folgende Vorzüge dieses Reagens fanden die Verf. bestätigt:

1. SOLDAINIS Reagens bleibt bei längerem Kochen für sich unverändert, d. h. scheidet kein Kupferoxydul aus. 2. Die Empfindlichkeit des Reagens gegen Invertzucker ist eine auſserordentlich groſse. 3. Chemisch reiner Zucker wirkt erst nach 6 bis 7 Minuten langem Kochen auf freier Flamme, bezw. nach 12 Minuten Erhitzung im Kochsalzbade, reduzierend auf SOLDAINIS Reagens. 4. Das Reagens besitzt eine weit gröſsere Haltbarkeit als die FEHLINGsche Lösung.

Zur Darstellung des Reagens löst man 40 g Kupfervitriol, fällt das Kupfer als basisch kohlensaure Verbindung [$Cu(OH)_2$, $CuCO_3$] mittels einer Lösung von 40 g kristallisierten, kohlensauren Natrons aus, filtriert den Niederschlag ab und wäscht aus bis im Filtrate keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist. Das basisch kohlensaure Kupfer wird dann in eine konzentrierte heiſse Lösung von 416 g doppelt kohlensaurem Kali in einzelnen Posten eingetragen, 10 Minuten auf dem Dampfbade behandelt, dann die gesamte Flüssigkeit in einen 2 l-Kolben gespült, auf das Volumen von 1400 ccm gebracht (den Kolben versieht man mit einer entsprechenden Marke) und 2 Stunden unter öfterm Umschwenken auf dem Dampfbade am Rückfluſskühler erhitzt. Das vom ungelöst gebliebenen kohlensauren Kupfer abfiltrierte Reagens besitzt beim Einhalten dieser Vorschriften ungefähr 1,18 spez. Gew.

Das Auswaschen des Niederschlages von basisch kohlensaurem Kupfer und das Erhitzen am Rückflufskühler wird ausgeführt, da sich nach einer Reihe von Versuchen herausstellte, dafs das Unterlassen dieser Vorsicht (welche DEGENER nicht vorschreibt) zwar vollständig unbeschadet der Sicherheit einer qualitativen Untersuchung geschehen kann, es bei quantitativen Bestimmungen indessen erforderlich ist, dafs man stets ein Reagens von gleichbleibender Zusammensetzung und Konzentration bekommt.

BODENBENDER und SCHELLER teilen nun die Ergebnisse ihrer Versuche mit künstlichen Invertzuckerlösungen, diejenigen über Erhitzung im Kochsalzbade und über freier Flamme, sowie über die Anwendbarkeit des SOLDAINIschen Reagens mit und geben dann die Vorschrift zur Ausführung der Invertzuckerbestimmung folgendermafsen an: 100 bis 150 ccm SOLDAINIS Reagens werden in einem Becherkolben zum Sieden erhitzt und etwa 5 Minuten darin erhalten; dann läfst man vorsichtig, um das Überkochen des Reagens zu vermeiden, aus einer Pipette die zu untersuchende Menge invertzuckerhaltiger Lösung zufliefsen, wartet das erneute Eintreten des Siedens ab, läfst noch 4 bis 5 Minuten kochen, kühlt schnell ab und filtriert in bekannter Weise über ein SOXHLETsches Filter. Das Oxydul wird unter genauer Behandlung nach HERZFELDS Vorschrift im Wasserstoffstrome zu Kupfer reduziert und gewogen. Bei der Berechnung der Endzahlen geht man davon aus, dafs 50 mg Invertzucker eine 141 mg metallischen Kupfers entsprechende Menge Kupfer aus der SOLDAINIschen Lösung ausscheiden. Die Verf. wollen zwar vorläufig nicht behaupten, dafs sich der Anwendung des SOLDAINIschen Reagens nicht noch diese oder jene Schwierigkeit entgegenstellen könnte; doch steht zu hoffen, dafs dieselben nicht unüberwindlich sein werden. Auch bei Anwendung dieses Reagens wird man indessen von der Bestimmung von Hundertstel-Prozent absehen müssen, da bei Anwesenheit solch geringer Mengen die reduzierten Kupfermengen sehr klein werden und also etwaige Fehler sehr ins Gewicht fallen. Für qualitative Untersuchungen halten die Verf. die SOLDAINIsche Lösung für ganz unentbehrlich.

II. Quantitative Bestimmung der Raffinose: Auf Veranlassung von Prof. TOLLENS hat R. CREYDT die Aufgabe der quantitativen Bestimmung der Raffinose in ihren Gemengen mit Rohrzucker u. s. w. zu lösen versucht. Als Grundlage für die quantitative Bestimmung wurde einerseits das spezifische Drehungsvermögen von Rohrzucker und Raffinose vor und nach der Inversion bestimmt und die so erhaltenen Werte zu praktisch brauchbaren Formeln vereinigt; anderseits wurde die Eigenschaft der Raffinose, bei ihrer Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure zu bilden, als Grundlage für die quantitative Bestimmung der Raffinose angenommen. Die auf diese Weise gewonnenen Methoden[1] sind praktisch sehr brauchbar.

---

[1] Eine kurze Beschreibung derselben veröffentlichte CREYDT in der *Deutschen Zucker-Industrie*, 1886. Bd. 19. S. 758. Vgl. auch *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, 1886. Bd. 20. S. 3115.

1. Polarisations- und Inversionsmethode: Als Grundlage für diese Methode stellte Creydt folgende Polarisationszahlen fest:

		Zucker.	Raffinose.
A = direkte Polarisation	=	100,0°	100,0°
B = Polarisation bei 20° nach der Inversion	=	— 32,0	+ 50,7
C = Unterschied beider Bestimmungen — für je 100° ursprünglicher Polarisation.	=	132°	49,3°
C = Unterschied beider Bestimmungen — für je 1° ursprünglicher Polarisation.	=	1,32°	0,493°

Die direkte Polarisation (A) in Gemischen von Rohrzucker (Z) und Raffinose (R), von welchen das Normalgewicht (26,048 g) zu 100 ccm gelöst wird, mufs nun nach obigen Zahlen der Gleichung entsprechen:

$$A = Z + 1,57\ R.$$

Der Unterschied der Polarisationen vor und nach der Inversion (C) mufs sein:

$$C = 1,32\ Z + 1,57\ R \times 0,493.$$

Da nun A und C durch die Beobachtung bekannt, Z und R dagegen zu suchen sind, so kann man diese beiden Gröfsen bestimmen:

$$Z = (C - 0,493\ A) : 0,827 = \text{p. z. Zucker.}$$

$$R = (A - Z) : 1,57 = \text{p. z. Raffinose.}$$

Die quantitative Bestimmung von Rohrzucker und Raffinose neben einander ist also in Zuckerprodukten, welche nur diese beiden Kohlenhydrate enthalten oder auch mit nur ganz geringen Mengen andrer optisch aktiver Körper versetzt sind, nach der Polarisations- und Inversionsmethode schnell und gut zu bewerkstelligen. Man mufs indessen sich genau nach den vorgeschriebenen Bedingungen richten; so mufs man vor allem andern auf 50 ccm Lösung des Normalgewichtes Zucker 5 ccm Salzsäure von 3 p. z. bei 65 bis höchstens 70° anwenden und die Inversionspolarisation bei genau 20° vornehmen, da die aufgestellten Formeln nur für diese Verhältnisse richtig sind.

2. Schleimsäure-Methode: Nach seinen eingehenden Versuchen und unter Berücksichtigung oder Vermeidung der namentlich in den Eigenschaften der Schleimsäure begründeten Fehlerquellen ist Creydt schliefslich zu folgender Bestimmungsmethode gelangt.

Eine gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz, in welcher stets nahe an 5 g Trockensubstanz vorhanden sein müssen, wird in Bechergläschen von etwa 23 cm Bodendurchmesser mit 60 ccm Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. bei 15° versetzt und im Wasserbade unter zeitweiligem Umrühren auf genau ⅓ Volumen eingedampft, wobei man je nach der Gröfse des Wasserbades viele Bechergläser zugleich erhitzen kann. Nachdem dies geschehen ist, fügt man zu der erkalteten Flüssigkeit — 0,5 g reine, trockene Schleimsäure, rührt dieselbe möglichst gleichmäfsig ein und fügt noch 10 ccm destilliertes Wasser zu. Man rührt nun die Lösung zu sechs verschiedenen, durch möglichst gleichmäfsige Zwischenräume von einander getrennten Zeiten tüchtig um und

filtriert am 3. Tage den Schleimsäure-Niederschlag ab, indem man darauf achtet, daſs möglichst genau 48 Stunden nach Beendigung der Oxydation verflossen sind. Den Niederschlag bringt man ohne Verlust mittels des Filtrates auf das vorher im Wasserbad-Trockenschranke sorgfältig getrocknete und darnach im Filtertrockengläschen gewogene Filter.

Hat man dann alle Schleimsäure auf dem Filter gesammelt, so wäscht man zuerst mit 5 ccm destilliertem Wasser aus und, nachdem diese vollkommen abgelaufen sind, mit noch 5 ccm destilliertem Wasser vorsichtig nach. Das Ausscheiden, Filtrieren, Auswaschen der Schleimsäure muſs bei Temperaturen von 17 bis 22° geschehen. Nach dem nun folgenden Trocknen des Niederschlages im Wasserbad-Trockenschranke bringt man denselben in ein gewogenes Filtertrockengläschen. Man wägt nach dem Erkalten wieder und hat sodann nach Abzug des Filters und der zugesetzten Schleimsäure die neu gebildete Schleimsäure gefunden. Diesen gefundenen Wert sucht man darauf auf einer vom Verf. mitgeteilten, von der geraden Linie fast nicht verschiedenen Kurve und hat nun noch auf der Abscissenachse die entsprechenden Gramm Raffinose abzulesen. Diese berechnet man dann auf Prozent der angewendeten Substanz und hat so deren wahren Raffinosegehalt gefunden.

Weitere Versuche zur Verbesserung dieser Methode führten vorläufig nicht zum gewünschten Ziel.

Als Schluſsergebnisse seiner Arbeit bezeichnet Creydt: 1. Die quantitative Bestimmung von Rohrzucker und Raffinose in Fabrikationsprodukten, in welchen nur diese beiden Kohlenhydrate allein oder mit ganz geringen Mengen andrer polarisierender Körper gemischt vorkommen, ist mit Hilfe der oben beschriebenen Polarisations- und Inversionsmethode und unter Anwendung obiger Formeln schnell und gut auszuführen. 2. Sind in den zu untersuchenden Produkten jedoch andre polarisierende Stoffe in gröſsern Mengen neben Rohrzucker und Raffinose zugegen, so gibt die Schleimsäuremethode zuverlässigere Endzahlen. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **264.** 622.)

7. Agrikulturchemie.

Über die Nitrifikation, von A. Celli und F. Marino-Zuco. Die Verf. haben in den Gewässern des Untergrundes von Rom eine starke nitrifizierende Thätigkeit wahrgenommen. Bei Versuchen mit Nägelischer Nährflüssigkeit (100 g Wasser, 1 g essigsaures Ammonium, 0,1 g phosphorsaures Kalium, 0,02 g schwefelsaures Magnesium, 0,01 g Chlorkalcium) erwies es sich, daſs die Nitrifizierung sowohl durch den Mikrococcus cereus als auch durch eine ganze Reihe andrer, in obigem Wasser weniger häufig als jener anzutreffender Mikroorganismen bewirkt wird. Um die Stärke des Nitrifikationsvermögens der einzelnen Organismen schärfer festzustellen, bedienten sich die Verf. des von Schlösing und Müntz als Kulturmedium vorgeschlagenen Sandes. Diesen kochten sie mit starker Salzsäure aus, wuschen ihn und setzten ge-

fälltes kohlensaures Calcium hinzu. Nach dem Sterilisieren bei 300° fand das Gemisch zu den Versuchen Verwendung, welche zunächst bei der konstanten Temperatur von 30—34°, sodann an freier Luft vorgenommen wurden. Als zu nitrifizierende Flüssigkeit diente eine einprozentige Chlorammoniumlösung, mit und ohne Gelatinelösung, als nitrifizierende Bakterien Mikrococcus cereus, luteus, aurantiacus, candidus, ferner ein grofser Mikrococcus, welcher in der Nährgelatine schön rosafarbene, ein andrer, welcher hellkanariengelbe Bakterien ergibt, endlich Mikrococcus prodigiosus. Der zuerst erwähnte Mikroorganismus erwies sich als einer der wirksamsten. Aber auch der Sand an und für sich vermochte schon spurenweise zu nitrifizieren, und zwar selbst eine ½ prozentige Chlorammoniumlösung mit 1 p. m. Quecksilberchlorid. In weit höherem Grade that dies Platinschwamm, namentlich als das Chlorammonium durch Ammoniak ersetzt wurde und selbst als der Salmiaklösung 1 p. m. Quecksilberchlorid zugesetzt worden war. Es zeigt dies, dafs die Nitrifizierung nicht notwendig an die Gegenwart von Bakterien gebunden ist, obgleich sie durch diese Organismen beträchtlich gefördert wird. Nicht alle Keime sind fähig, den Prozefs zu begünstigen, einige erweichen zwar die Nährgelatine, erzeugen aber später bei der Sandkultur keine Nitrate, sondern zerstören sogar letztere vollständig. Hierher gehören Bacillus saprogenus aquatilis, Bacillus fluidificans, Mikrococcus luteus. Auch Gelatinekulturen der Spirilli, der asiatischen und europäischen Cholera teilen diese Eigenschaften. Werden obige Keime dagegen in Kartoffelkulturen gezüchtet, so bewirken sie in energischer Weise die Nitrifikation. (*Gazz. chim. ital.* 17. 99—103. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 763.)

Über sogenannte Kraftfuttermittel, von F. Benecke. 1. Thorleys englisches Viehmastpulver besteht hauptsächlich aus Maisgries, dem Mahlprodukt von Kornausputz, welches aus dem reichen Gehalt an Unkrautsämereien und besonders an der als giftig bekannten Kornrade hervorgeht, ferner aus Mehl von Leinkuchen, von Johannisbrot (Ceratonia siliqua) und von den Samen des griechischen Bockshornklees (Trigonella Foenum graecum). Das Pulver enthielt 3,3 p. z. Fett und 11,9 p. z. Proteïn. 2. Aromatisches englisches Viehmastpulver, Very-Good besteht aus einem Gemenge von Erdnufskuchenmehl, Reisfuttermehl nnd Maisgries, welchem in geringer Menge zugesetzt sind: Salz, Kümmel, Pfeffermünzkraut, Kamillenblüten und Lavendelblüten. Es enthält 14,7 p. z. Rohproteïn und 7,4 p. z. Rohfett. — 3. Schweizerische Laktina oder Lactina suisse besteht aus Erbsen-, Mais-, Reisfutter- und Leinkuchenmehl. Das Mittel (1 kg) mit Wasser (20 l) angerührt, gibt dann die sog. „Kunstmilch". — 4. Englisches Milch- und Mastpulver, besteht aus diversen Blattresten (darunter vom Steinklee), aus groben Bruchstücken der Samen von Mutterkümmel und dem griechischen Bockshornklee, aus kleinern und gröfsern Kristallen von Kochsalz und Salpeter, ferner aus Antimonerz und Schwefel. Der Gehalt an letzterem beträgt 5 p. z., der Aschengehalt (nach Extraktion des Schwefels durch Schwefelkohlenstoff) 29 p. z. — 5. Viehmastpulver

von Gregory und Bataglia in Zug besteht lediglich aus grob zerstofsenem Maissamen. (*Milchzeitung*. **16**. 420—21. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 765.)

8. Pharmazie.

Hühneraugenkollodium mit Cannabis, von Edmund Campe. Der Verf. warnt vor dem Gebrauche desselben und begründet diese Warnung durch Mitteilung eines Falles, bei dem er sich selbst durch den Gebrauch des Mittels eine höchst schmerzhafte Venen — und Lymphgefäfsentzündung am Unterschenkel, verbunden mit Blutvergiftung, zugezogen hat, ohne dafs eine offene Wunde vorhanden gewesen wäre, durch welche das Extract. cannabis ind. in das Blut hätte gelangen können. Er hatte mit der bekannten Tinktur acht Tage lang gepinselt, und nachdem sich ein Stück der harten Haut abgelöst, die junge, dünne Haut sofort wieder mit dem Mittel bestrichen. Er empfiehlt den Unnaschen Salicylsäureguttaperchataffet. (*Rundschau* 1887. 262; *Chem. Centr..Blt.* 1887. 730.)

Hühneraugenkollodium mit Salicylsäure, von Johannes Bienert. Die vorstehende Notiz von Campe veranlafst den Verf. mitzuteilen, dafs er bei diesem Präparate das Extract cann. ind. wegläfst und als Färbemittel Tincturae Urtica folior., in letzter Zeit Chlorophyll anwendete. Das Mittel ist mindestens ebenso wirksam, als der Unnasche Salicylsäureguttaperchataffet und wird in folgender Weise bereitet: 100 Kollodium, 10 kristallisierte Salicylsäure, 1 venetianischer Terpentin und Chlorophyll q. s. (*Pharm. Ztschr. f. Rufsl.* **26**. 292—93). (*Chem. Centr.-Blt.* 1887. 730).

Emetinbestimmung in Ipecacuanha, von Lignon. 25 g (Holz und Rinde) werden mit 25 g Wasser im Mörser gemischt und 20 g gelöschter Kalk dazu gegeben; nach einige Minuten lang fortgesetztem Mischen werden weitere 30 g gelöschter Kalk zugemischt und ein krümeliges Pulver erhalten, welches in einen Extraktionsapparat gefüllt und mit 300 g von Alkohol und Wasser freiem Äther extrahiert wird.

Nach dreistündiger Extraktion wird die Ätherlösung filtriert, zum gröfsten Teil abdestilliert, der letzte Rest des Äthers freiwillig verdunstet, der Rückstand in einer bekannten Menge (10 ccm) $^1/_{20}$ Normal-Schwefelsäure gelöst, filtriert, das Filtrat gut ausgewaschen und auf ein gewisses Volumen gebracht, von dem ein entsprechender Teil ($^1/_5$) entnommen und mit $^1/_{20}$ Normal-Ammoniak unter Verwendung von Lackmus als Indikator zurücktitriert.

Oder 5 g Ipecacuanhaextrakt werden in 5 g Wasser gelöst, portionsweise 25 g gelöschter Kalk zugefügt und gemischt; hierauf wird dieses Pulver in gleicher Weise wie oben mit 200 g Äther extrahiert und weiterhin verfahren.

1 ccm $^1/_{20}$ Normal-Ammoniak entspricht = 0,0124 g Emetin unter Zugrundelegung der von Glénard angegebenen Formel $C_{15}H_{22}NO_2$

oder = 0,0121 g unter Annahme der von LEFORT und WÜRTZ gegebenen Formel: $C_{28}H_{40}N_2O_5$. (*Journal de Pharm. et de Chimie.* 1887. 550. *Pharm. Centrh.* 1887. 337.)

Kleine Mitteilungen.

Glyceritum Gelatinae. Als Mittel gegen Brandwunden ist in der New Yorker Hospitalpraxis, nach Americ. Drugg., folgende Komposition in Gebrauch:

Rp. Gelatinae alb. . . . . . 30 pts.
Glycerini . . . . 4 „
Acid. carbolici . . . . 1 „
Aquae . . . . 64 „

Die Gelatine wird in kaltem Wasser bis zum Erweichen maceriert, hierauf im Wasserbade erwärmt, bis die Masse geschmolzen ist. Nach Zusatz des Glycerins wird das Erwärmen so lange fortgesetzt, bis eine feste, glänzende Haut sich an der Oberfläche zu bilden beginnt, sobald man mit dem Umrühren der Mischung aussetzt. Hierauf wird die Karbolsäure zugesetzt und innig durchgemischt.

Dieses Präparat wird bereit gehalten und in gut verschlossenen Porzellantiegeln aufbewahrt. Im Gebrauchsfalle erwärmt man die Mischung am besten im Wasserbade bis zum Schmelzen und trägt davon auf die verbrannte Körperstelle mittels einer weichen, flachen Bürste oder Federfahne auf, so daſs eine undurchdringliche, geschmeidige Haut über der wunden Stelle sich bildet. (*Pharm. Centr.-Halle.* 1887. 339.)

Neue Droguen. Herba Hydrocotyles asiaticae, eine Umbellifere des südlichen Asiens, gelangt neuerdings als Heilmittel wieder in den Handel. In ihrer Heimat gilt sie als kühlendes, eröffnendes und diuretisches Mittel, auſserdem wird sie auch bei Leprose und Syphilis angewandt. Das wirksame Prinzip soll eine ölige, nicht flüchtige Substanz, „Vellarin“ genannt, sein. Wahrscheinlich wird unsre einheimische Hydrocotyle vulgaris, deren Kraut früher als „Herba cotyledonis aquaticae“ gebräuchlich war, dieselben Dienste leisten.

Semen Bruceae Sumatranae wird auf Java gegen Dissenterie viel gebraucht. Die Früchte werden erst von den schwarzen Schalen befreit und die weiſsen Kerne mit Wasser angestoſsen in Form einer Emulsion gegeben.

Semen Cedronis, die Samen der amerikanischen Simarubee Simabe Cedron, werden von Dr. RAYER als Tonicum und magenstärkendes Mittel empfohlen. Dr. BAJLLON schreibt dem aus denselben hergestellten Cedrin antifebrile Eigenschaften zu.

Semen Euchrestae Horsfieldii kommen von Java als „Prono Djiwo“ in den Handel. Die ganze Pflanze ist sehr bitter, besonders aber die Samen, die als Mittel gegen Würmer und Vergiftungen dienen und in groſsen Dosen als Brechmittel geschätzt sind. (*Gehes Berichte.* Aprilheft. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 731.)

Herstellung von phosphorsaurem Ammoniak, von RAUPP. Das städtische Gaswerk zu Heilbronn hat den Versuch gemacht, das Ammoniakwasser zur Herstellung von phosphorsaurem Ammoniak zu verwerten, welches für die landwirtschaftlichen Zwecke einen höheren Wert hat, als das schwefelsaure Ammoniak. Es wurde dazu eine rohe Phosphorsäure von BIEBERICH verwendet, welche etwa 50 p. z. Phosphorsäure enthielt und eine dicke, milchige Flüssigkeit ist. Die Mischung erfolgt in einem hölzernen Fasse und das Ammoniakwasser wurde durch ein Bleirohr eingeleitet. Nach der Reaktion wurde das Produkt in flachen Blechpfannen eingedampft und nach dem Trocknen fein gepulvert Nach den Unter-

suchungen des landwirtschaftlichen Instituts Hohenheim enthält das Präparat 9,6 p. z. Stickstoff. 11,6 p. z. Ammoniak und 42,9 p. z. H_3PO_4. (*Journ. f. Gasbel. u. Wasserversorgung.* **30.** 389—90. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 761.)

Paillards nicht magnetische und nicht rostende Palladiumlegierung. Eine neue Legierung wird unter dem Namen Palladiumlegierung von Ch. Aug. Paillard in Genf (D. R. P. Nr. 38 445 vom 11. Mai 1886) vorgeschlagen, welche der Hauptsache nach aus Palladium, Kupfer und Stahl oder aus Palladium, Kupfer und Stahl oder aus Palladium, Kupfer und Nickel besteht. Diesen in verschiedenen Prozentsätzen anzuwendenden Metallen wird Rhodium, Gold, Silber und Platin in kleinen Mengen zugesetzt, um eine härtbare, nicht magnetische und nicht rostende Legierung zu erzeugen, die hauptsächlich zur Herstellung von Uhrenteilen, namentlich der Kompensations-Unruhe und der Spiralfeder, Verwendung finden soll. Paillard hat zahlreiche Mischungsverhältnisse ausfindig gemacht, von denen zwei als Beispiele genügen mögen:

1.		2.	
Palladium	72	Palladium	72,0
Rhodium	1	Platin	0,5
Platin	0,5	Silber	7
Gold	1,5	Nickel	2
Silber	6,5	Kupfer	18,5
Kupfer	18,5		100,0
	100,0		

(*Dingl. pol. Journ.* 1887. **264.** 634.)

Über Roburit, von Roth. Der vom Verf. erfundene Sprengstoff setzt sich aus salpetersauren Salzen von Kali, Natron oder Ammoniak und einem verbrennlichen Stoff in Gestalt eines Gemenges von Chlornitroverbindungen der Benzolreihe zusammen. Beim Entzünden der erst am Orte des Verbrauches vorzunehmenden Mischung mit einer Knallquecksilberkapsel verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlensäure, der Wasserstoff zu Wasser und das Chlor bildet Chloralkali. Das Chlor bewirkt einen lockernden Einfluſs auf die Nitrogruppen und macht letztere gegen den Stoſs einer Knallquecksilberkapsel bei Gegenwart eines Sauerstoffträgers wirksamer, wie wenn reine Nitroverbindungen zur Verwendung kommen, und es wird die Kraft um mindestens 20 p. z. gegenüber der aus reinen Nitroverbindungen und Sauerstoffträgern dargestellten Sprengstoffen erhöht. Das neue Sprengmittel, welches durch Wasser seine Explosionsfähigkeit verliert, zündet nicht wie Schieſspulver Schlagwetter und begünstigt im Gegensatz zu Dynamit in Steinkohlengruben den Stückfall, ohne also die Kohle zu zermalmen. Im Wettiner Bezirke haben Versuche mit dem Sprengmittel sehr günstige Resultate ergeben. Dasselbe ist 6½mal so stark wie Schwarzpulver. Das dunkelgraue Roburit kommt entweder körnig oder als gepreſste Masse in Form 2½zölliger Cylinder zur Anwendung und ist gegen Schlag oder Druck unempfindlich. Bei Anwendung unter Wasser muſs der Roburitcylinder in eine Messinghülse gesteckt und mittels Zündschnur und Knallquecksilberhülle zur Explosion gebracht werden. (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 1887. 242.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium
der
Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 32. VII. Jahrgang. 13. August 1887.

Original-Abhandlungen.

Über Thomasschlacke.

Seitdem man weiſs, daſs die Thomasschlacke nur dann wirksam ist, wenn sie auf einen bestimmten Grad der Feinheit gebracht ist, hat die Frage, welchen Grad der Feinheit man von einer guten Thomasschlacke zu verlangen hat, viel von sich reden machen. Die verschiedenen Handelsprodukte, die dem Landwirte angeboten wurden, zeigten inbetreff ihrer Feinheit die allergröſsten Unterschiede. Während die reelleren Firmen Thomasschlacke von wirklich anerkennenswerter Feinheit lieferten, wurde anderseits dieselbe Handelsware nicht selten noch in einem so groben Zustande angeboten, daſs sie, wie namentlich aus den WAGNERschen Versuchen hervorgeht, wenigstens im ersten Jahre dem Landwirte nur einen äuſserst geringen Nutzen bringen konnte, der zu ihrem Preise im argen Miſsverhältnis stand. So sehr nun die verschiedenen Handelsprodukte in Bezug auf ihre Feinheit von einander abwichen, ebenso verschieden waren bis vor kurzem die Siebe, die zur Bestimmung des Feinmehls angewendet wurden. Jedes Laboratorium benutzte sein eigenes Sieb, weshalb es denn nicht ausbleiben konnte, daſs für dieselbe Handelsware die verschiedenartigsten Angaben über den Grad ihrer Feinheit resultierten. — Erst in letzter Zeit ist in dieser Hinsicht Besserung eingetreten, insofern als jetzt wohl die gröſste Anzahl der Laboratorien mit dem von FLEISCHER vorgeschriebenen Normalsieb Nr. 100 arbeitet, das eine Maschenweite von 0,17 mm besitzt. FLEISCHER und nach ihm auch WAGNER stellen nun an eine gute Thomasschlacke die Anforderung, daſs mindestens 75 resp. 80 p. z. derselben bei Anwendung von 50 g nach $^1/_2$ stündigem Schütteln das obige Sieb passieren sollen. Sie haben dann in Vorschlag gebracht in der Thomasschlacke nur diejenige Menge von Phosphorsäure zu bezahlen, die in dem Feinmehl vorhanden ist, die im Grobmehl vorhan-

dene indessen als fast unwirksam überhaupt nicht in Rechnung zu ziehen. — Wie nicht anders zu erwarten, erhoben sich gegen diesen letzten Vorschlag, namentlich in Fabrikantenkreisen sofort Stimmen. HOYERMANN[1] sagt darüber, daſs man beim Mahlen von Thomasschlacke einen Teil derselben sehr leicht als feinstes, staubiges Pulver gewinne; der Rückstand dagegen setze der Zerkleinerung sehr groſse Schwierigkeiten entgegen und man könne nur mit groſsem Kraftaufwande diesen Rest so weit zerkleinern, daſs er durch ein feines Sieb gehe, niemals aber würde daraus ein feines, weich anzufühlendes, staubiges Mehl, dasselbe bleibe vielmehr stets körnig, und wenn man es durch das feinste Sieb gehen lasse. Dem staubigen Teil schreibt er nun die Hauptwirkung zu und will er deshalb den Schwerpunkt der Wertbestimmung einer Thomasschlacke auf seinen Gehalt an „Staub“ gelegt haben, während er weniger groſsen Wert darauf legt, ob das Mehl durch ein 0,17 mm-Sieb oder durch ein solches von 0,25 mm, wie es früher vielfach zur Anwendung kam, hindurchgehe. Er schreibt deshalb auch die schlechten Erfolge, die Wagner[2] bei seinen Düngungsversuchen mit dem Grobmehl erzielt hat, dem gänzlichen Mangel desselben an „Staub“ zu und spricht die Überzeugung aus, daſs derselbe, wenn er auch das Grobmehl vor der Benutzung durch Zerreiben im Achatmörser auf einen solchen Grad der Feinheit gebracht hätte, daſs es das FLEISCHERsche Normalsieb passierte, doch keine wesentlich bessern Resultate damit erzielt haben würde. — Er erklärt es für falsch,

1. daſs der gröbere Teil als vollständig wertlos erklärt werden soll,
2. daſs dieser gröbere Teil, sobald er nur unter 0,17 mm zerkleinert worden sei, denselben Wert haben solle, wie der sofort zum feinen Staube zerfallende,
3. daſs es ein Fehler bei der Fabrikation sei, zunächst das Feine abzusieben, den Rückstand weiter zu zerkleinern, wieder abzusieben u. s. f. und jeden abgesiebten Teil für sich anzuwenden oder wohl gar für gleich wirksam zu erklären. Das Mehl müsse wieder gemischt werden. —

Auf Veranlassung des Herrn Professor HENNEBERG habe ich es nun unternommen, der Frage näher zu treten, ob HOYERMANNS Ansicht, daſs das Grobmehl die Phosphorsäure in einer andren, weniger wirksamen Form enthält als das Feinmehl richtig ist oder nicht. Ersterenfalls würde man sich damit begnügen können, bei den Anforderungen von FLEISCHER und WAGNER stehen zu bleiben, andernfalls würde man entschieden darnach zu streben haben, das Zerfeinern der Thomasschlacke so weit als möglich fortzusetzen. Es würden dann die Erwägungen geltend zu machen sein, die seiner Zeit von Professor HENNEBERG[3] geltend gemacht worden sind bei seinen Untersuchungen über Knochenmehl und den Einfluſs des Feinheitsgrades auf dessen Wirksamkeit insbesondere.

---

[1] Nach brieflichen Mitteilungen an Professor HENNEBERG und Bericht der Phosphatfabrik HOYERMANN in Nienburg a. W. Mai 1887.

[2] WAGNER, *Die Thomasschlacke, ihre Bedeutung und Anwendung als Düngemittel.* 1887.

[3] *Journal für Landwirthschaft.* 1856. pag. 33.

Meine Untersuchungen haben sich dann noch ausgedehnt auf die Bestimmung des Gehalts an Phosphorsäure in dem Handelsprodukt einerseits, in dem Feinmehl und Grobmehl anderseits, auf die Ergründung der Differenzen zwischen letzteren beiden, sowie auf vergleichende Prüfungen verschiedener gebräuchlicher Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure in der Thomasschlacke. —

Ich habe Thomasschlacke von folgenden Fabriken, die ich der Güte des Herrn Hoyermann in Hoheneggelsen, resp. der Firma Rittmeyer Wwe. in Göttingen verdanke, in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen: 1. Hösch in Dortmund; 2. Hoyermann in Nienburg a. W.; 3. Hoyermann, Totte & Co. in Teplitz; 4. Albert in Biebrich; 5. Fertilitas in Hörde; 6. Scheibler & Co. in Köln. —

Was zunächst den Grad des Feinmehls anbelangt, so freue ich mich, konstatieren zu können, daſs, bis auf eine, sämtliche Proben den von Fleischer und Wagner gestellten Anforderungen entsprechen, ja zum Teil dieselben nicht unwesentlich überschreiten.

Es ergaben nach $^1/_2$stündigem Schütteln von 50 g durch das Fleischersche Normalsieb:

Thomasschlacke	p. z. Feinmehl a.	b.	Mittel
1. Hösch	80,2	80,5	80,25
2. Hoyermann	89,77	89,71	89,74
3. Hoyermann, Totte & Co.	89,99	90,18	90,09
4. Albert	65,40	65,20	65,30
5. Fertilitas	83,57	83,93	83,75
6. Scheibler & Co.	84,36	84,40	84,38

Diese Daten zeigen gleichzeitig wie übereinstimmende Zahlen die Fleischersche Siebprobe gibt, wenn man sich genau an die Vorschrift hält.

Ich habe nun zunächst in der Handelsware, wie ich sie erhielt, wie auch in dem Grobmehl und Feinmehl nach der von Brunnemann[1] vorgeschriebenen Methode den Gehalt an Phosphorsäure bestimmt und stets in dem Feinmehl einen Mehrgehalt von Phosphorsäure bis zu 1 p. z. gegenüber dem Grobmehl gefunden. Dann lieſs ich auf jedes der drei Produkte Salzsäure von einer bestimmten Konzentration einwirken und bin dabei zu dem Resultate gelangt, daſs sich die drei Produkte gegenüber diesem Lösungsmittel, in welchem Grad der Verdünnung es auch angewandt werden mag, stets ganz analog verhalten. So wurde z. B. in der Thomasschlacke von Hösch der Gehalt an Phosphorsäure nach Brunnemann bestimmt gefunden:

Gesamt	Fein	Grob
a. 18,11	a. 18,30	a. 17,47
b. 18,13	b. 18,30	b. 17,39

[1] *Rep. anal. Chem.* 1887. 120.

wobei unter „Gesamt“ die Handelsware verstanden werden soll, wie ich sie erhielt, unter „Fein“ das Feinmehl, d. h. derjenige Teil, der bei Anwendung von 50 g nach ½stündigem Sieben das FLEISCHERsche Normalsieb passiert, unter „Grob“ das Grobmehl, d. h. der nach ½-stündigem Sieben auf dem Siebe verbleibende Rest. —

Dieselbe Thomasschlacke ergab nach 24stündigem Einwirken von 50 ccm verdünnter Salzsäure in der Kälte auf ½ g Substanz im Becherglase unter häufigem Umrühren, darauf folgendem Abfiltrieren und Auswaschen des Rückstandes mit weiteren 50 ccm derselben Säure einen Gehalt an Phosphorsäure:

Salzsäure	Gesamt	Fein	Grob
1. spez. Gew. = 1,055	a. 17,47	a. 17,56	a. 16,82
(verd. 1 : 2)	b. 17,31	b. 17,50	b. 16,77
2. spez. Gew. = 1,045	a. 17,79	a. 18,24	a. 17,27
(verd. 1 : 4)	b. 17,86	b. 18,11	b. 17,22
3. spez. Gew. = 1,030	a. 18,11	a. 18,24	a. 17,22
(verd. 1 : 6)	b. 17,98	—	b. 17,28
4. spez. Gew. = 1,025	a. 17,99	a. 18,33	a. 17,49
(verd. 1 : 8)	b. 18,10	b. 18,30	b. 17,38

Während sich also der verdünnten Salzsäure gegenüber die drei Produkte insofern ganz gleichmäſsig verhalten als bei allen von derselben Menge Säure eine relativ gleiche Menge Phosphorsäure in Lösung gebracht wird, erzielte ich bei Einwirkung von verdünnter Ammoncitratlösung nach P. WAGNER[1] wesentlich andre Resultate. Ich lieſs 50 ccm dieser Lösung auf ½ g im Becherglase unter häufigem Umrühren einwirken, filtrierte ab, wusch mit 50 ccm derselben Lösung aus und bestimmte im Filtrat die Phosphorsäure.

Ich erhielt:

Gesamt	Fein	Grob
a. 7,33	a. 7,99	a. 4,86
b. 7,73	b. 8,26	b. 4,93

Während hier der Unterschied zwischen Grobmehl und den beiden andern Produkten kaum zu übersehen ist, gestaltet sich die Sache wesentlich anders, wenn ich das Grobmehl im Achatmörser so weit zerreibe, daſs es das FLEISCHERsche Normalsieb passiert.

Auf ½ g des so erhaltenen Produkts lieſs ich genau wie in der oben beschriebenen Weise verdünnte Ammoncitratlösung einwirken und erhielt nun in Lösung 7,27 resp. 7,40 p. z. Phosphorsäure. — Doch wohl Beweis genug, daſs bei Anwendung eines schwachen Lösungsmittels nur der weniger feine Zustand des Grobmehls das Auflösen einer relativ gleichen Menge von Phosphorsäure wie bei den beiden andern Produkten verhindert hatte.

[1] *Chemiker-Zeitung.* 1886. 10. 1.

Das gleiche Verhalten der verdünnten Salzsäure gegenüber, sowie das Verhalten gegen verdünnte Ammoncitratlösung machen es doch wohl mehr als wahrscheinlich, daſs das Grobmehl nur deshalb im Boden nicht die gleiche Wirkung ausübt wie das Feinmehl, weil es eben in diesem weniger feinen Zustande sich den schwächer im Boden auf ihn einwirkenden Lösungsmitteln energischer zu widersetzen imstande ist und nicht etwa weil es die Phosphorsäure zum Teil in einer ganz andren, viel weniger wirksamen Form enthält. — Ich will damit nun aber nicht gesagt haben, daſs nach meiner Ansicht die Phosphorsäure in der Thomasschlacke nur in einer bestimmten Form aufträte, im Gegenteil, ich bin überzeugt, daſs dieselben in mehreren Modifikationen in der Thomasschlacke enthalten ist, wie das ja auch die kristallographisch-mineralogischen Untersuchungen von Bücking und Link dargethan haben, nur meine ich, daſs die Verteilung im Grobmehl wie im Feinmehl ziemlich die gleiche ist. — In dieser Überzeugung bin ich bestärkt worden durch folgenden Umstand:

Ich suchte nach einer Methode, die mir gestattete, in möglichst einfacher Weise eine Gesamtanalyse der Thomasschlacke in Ausführung zu bringen, d. h. auf möglichst einfache Weise zunächst die Phosphorsäure zu entfernen. — Da das Verfahren der Ausfällung der Phosphorsäure mit Zinn und Salpetersäure, das an und für sich sehr gute Resultate liefert, sehr umständlich und zeitraubend ist, da ferner nach einem Ausfällen der Phosphorsäure mit Molybdän der Überschuſs des letzteren nur mit groſsen Schwierigkeiten wieder zu entfernen ist, da ein Ausfällen des Eisens und der Thonerde als Phosphate mit Ammoniak bei Gegenwart von Kalk nicht gestattet ist, weil es nie, auch bei noch so häufigem Wiederauflösen des Niederschlages gelingt, das Mitausfällen von Kalciumphosphat zu verhindern, hoffte ich auf folgende Weise am raschesten zum Ziel zu kommen.

Ich schmolz ungefähr 1 g der möglichst fein gepulverten Substanz im Platintiegel mit der 7—8fachen Menge von Pottasche zusammen, zog dann die Schmelze mit heiſsem Wasser aus, fällte die in Lösung gegangene Thonerde- und Manganverbindungen durch längeres Digerieren mit Ammoniumkarbonat auf dem Wasserbade wieder aus und vereinigte sie mit dem ersten Rückstande. Ich hoffte nun sämtliche Basen, sowie die Kieselsäure in den vereinigten Rückständen, die Phosphorsäure dagegen im Filtrat vom Ammoniumkarbonatniederschlage zu haben, in welchem Falle sich der weiteren Ausführung der Analyse keinerlei Schwierigkeiten mehr in den Weg gestellt haben würden. — Allein meine Vermutung, die Phosphorsäure sämtlich in Lösung gebracht zu haben, erwies sich als irrtümlich. So oft ich auch den Versuch wiederholte, stets ging mir eine ganz bestimmte Menge Phosphorsäure in Lösung und zwar stets ungefähr 40 p. z. der überhaupt vorhandenen Phosphorsäure, eine Zahl, die fast ganz genau übereinstimmt mit derjenigen Menge von Phosphorsäure, die mir gelungen war, durch saures Ammoncitrat in Lösung zu bringen. — Es ist doch wohl kaum anzunehmen, daſs hier ein Zufall obwaltet. Ich werde

meine Untersuchungen darüber demnächst fortsetzen und bei späterer Gelegenheit auf diesen Punkt zurückkommen. —

Was den stets vorhandenen Mehrgehalt des Feinmehls an Phosphorsäure gegenüber dem Grobmehl anbelangt, so erklärt sich derselbe leicht auf folgende Weise:

Als ich das Grobmehl im Achatmörser zerrieb, um es auf denselben Grad der Feinheit zu bringen wie das Feinmehl und von Zeit zu Zeit durch das Normalsieb das genügend zerfeinerte entfernte, blieb zuletzt ein Rückstand, der sich mit dem Pistill nicht mehr zerreiben liefs, vielmehr sich bei den Versuchen hierzu zu dünnen Blättchen auswalzte. Meine Vermutung, dafs ich es mit metallischem Eisen zu thun hatte, bestätigte sich bei näherer Untersuchung. — Ich nahm nun quantitative Bestimmungen der Gesamteisenmenge im Feinmehl, Grobmehl, wie auch im Handelsprodukt vor und konnte konstatieren, dafs sich das erstere vom Grobmehl stets durch einen Mindergehalt einer auf metallisches Eisen berechneten Menge von 1—2 p. z. Eisen unterscheidet. Die Vermutung liegt nun nahe, dafs beim Mahlen der Thomasschlacke die beigemengten Teile des metallischen Eisens sich der Zerkleinerung am energischsten widersetzen und deshalb beim Absieben des Handelsproduktes beim Grobmehl gröfsere Mengen von Eisen zurückbleiben als beim Feinmehl. — Versuche aus beiden Produkten mit dem Magneten das metallische Eisen zu entfernen, haben diese Vermutung nur bestätigt. — Dafs durch diesen Mehrgehalt an Eisen der prozentische Gehalt an Phosphorsäure herabgedrückt wird, ist selbstverständlich.

Bei Gelegenheit obiger Arbeit habe ich einige Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure in der Thomasschlacke einer vergleichenden Prüfung unterworfen, als deren Endresultat ich vorläufig folgendes angeben kann.

Bekanntlich bewirkt Brunnemann ein Aufschliefsen der Thomasschlacke durch Erhitzen mit einem Gemisch von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und darauf folgendem Eingiefsen in heifses Wasser, wobei sämtlicher ausgeschiedene Gips wieder in Lösung geht. Nachdem er dann die freie Salzsäure und Salpetersäure abgedampft und die freie Schwefelsäure abgestumpft hat, scheidet er die Kieselsäure ab und bestimmt im Filtrat von der letzteren nach der Molybdänmethode die Phosphorsäure. Die Methode gibt zwar ausgezeichnete Resultate, ist indessen auch aufserordentlich umständlich und zeitraubend. Zunächst hindert das stetige Überwachen, das unbedingt notwendig ist, um während des Erhitzens mit obigen Säuren ein Ansetzen des Gipses zu verhindern, die gleichzeitige Ausführung einer gröfseren Reihe von Analysen, dann erfordert es recht viel Mühe und Zeitaufwand, um auch nach dem Eingiefsen in kaltes Wasser wirklich sämtlichen Gips in Lösung zu bringen. Aufserdem scheiden sich in der Mehrzahl der Fälle schon einige Stunden nach dem Erkalten reichliche Mengen von Gips wieder aus, so dafs bei einer etwa nötig gewordenen Wiederholung der Analyse die noch vorhandene Lösung nicht mehr zu benutzen ist, vielmehr stets eine neue Lösung wieder angefertigt werden mufs. Durch

diese Übelstände sah ich mich veranlaſst, auſser nach BRUNNEMANN vergleichende Bestimmungen mit andern Methoden auszuführen. — Zunächst bestimmte ich die Phosphorsäure durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen im Wasserbade mit konz. Salzsäure und Salpetersäure, darauf folgendem Abfiltrieren von der ausgeschiedenen Kieselsäure, Abscheiden der noch in Lösung gegangenen Kieselsäure und Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Die nach obiger Behandlung im Wasserbade nicht ausgeschiedenen Mengen von Kieselsäure waren stets auſserordentlich gering, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist.

Die Thomasschlacke von HÖSCH enthielt an Kieselsäure:

a. 3,31 p. z. b. 3,34 p. z.;

davon waren abgeschieden bei obiger Behandlung:

a. 3,07 p. z. b. 3,04 p. z.,

mithin in Lösung geblieben:

a. 0,24 p. z. b. 0,30 p. z.

Ich bestimmte nun nach dem Abfiltrieren von der durch Erhitzen mit Salzsäure und Salpetersäure abgeschiedenen Kieselsäure im Filtrat direkt die Phosphorsäure und konnte dabei konstatieren, daſs die geringen Spuren von Kieselsäure ohne jeden Einfluſs bleiben, sofern man nur nachher den Molybdänniederschlag genügend lange auswäscht, was bei Anwendung von 250—300 ccm Waschwasser der Fall ist. — Die Methode, wie ich sie schon in ganz derselben Weise während meiner Thätigkeit als Assistent an der Bonner Versuchsstation (Dr. STUTZER) dort habe kennen lernen, wird dadurch sehr einfach. Man gibt 5 g der Substanz in $^1/_2$ l-Kolben, erhitzt ca. $^1/_2$ Stunde im Wasserbade mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm konzentrierter Salpetersäure, läſst erkalten, füllt bis zur Marke mit Wasser auf, filtriert ab und bestimmt in 50 ccm des Filtrats die Phosphorsäure. — Beim Übergieſsen der Schlacke mit den konzentrierten Säuren hat man einige Vorsicht anzuwenden, da sehr leicht ein Zusammenballen im Kolben stattfindet. — Man verhindert dieses zweckmäſsig durch vorhergehendes Befeuchten mit wenig Wasser oder noch besser Alkohol oder Äther und darauf folgendem Schütteln. Tritt trotzdem noch ein Zusammenballen der Schlacke ein, so darf man mit dem Erhitzen nicht früher beginnen, als bis man die Massen durch längeres Schütteln wieder vollständig auseinandergebracht hat. — Ich erhielt nach dieser Methode meist annähernd 0,1 p. z. Phosphorsäure weniger in Lösung, als nach der BRUNNEMANNschen, ein Verlust, der innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Gehalt an Phosphorsäure.

A. Nach BRUNNEMANN.

B. Durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen von 5 g mit 100 ccm Salzsäure und 20 ccm Salpetersäure ohne quantitative Abscheidung der Kieselsäure in Lösung gebracht.

Thomasschlacke	A.	B.
Hösch	a. 18,11 b. 18,13	a. 18,04 b. 18,07
Penie	a. 19,46 b. 19,39	a. 19,37 b. 19,37
Teplitz	a. 20,08 b. 20,10	a. 19,93 b. 19,99
Biebrich	a. 17,11 b. 17,13	a. 17,11 b. 17,10

Versuche, die ich ferner anstellte nach derselben Methode ohne Anwendung von Salpetersäure nur durch konzentrierte Salzsäure gleiche Resultate zu erzielen, lieferten stets 0,5—1 p. z Phosphorsäure weniger. —

Ebenso wie heiſse konzentrierte Salzsäure bringt auch kalte konzentrierte, sowie auch mäſsig verdünnte Salzsäure (1 : 2; spez. Gew. = 1,055) nicht die gesamte Menge von Phosphorsäure in Lösung, wenn man 50 ccm derselben 24 Stunden lang auf $^1/_2$ g Thomasschlacke einwirken läſst. Ganz wie beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird auch hierbei der gröſste Teil der Kieselsäure im gallertartigen Zustande abgeschieden.

Ganz anders gestaltet sich dagegen die Sache, wenn man eine noch mehr verdünnte Salzsäure zur Anwendung bringt.

Wie aus meinen oben angeführten Daten ersichtlich ist, steigt bis zu einer Verdünnung der Salzsäure bis zum spez. Gew. 1,025 die in Lösung gebrachte Menge von Phosphorsäure so zwar, daſs durch diese Säure, wenn man Thomasschlacke in der oben beschriebenen Weise damit behandelt genau dieselbe Menge von Phosphorsäure in Lösung gebracht, wird, wie nach dem Brunnemannschen Verfahren, und zwar ohne daſs es dabei zu einer Ausscheidung der Kieselsäure kommt. — Ich habe vorläufig nur mit der Thomasschlacke von Hösch Versuche angestellt, darauf ein Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure zu gründen, indessen werde ich die Methode bei einer gröſseren Reihe von Thomasschlacken prüfen und demnächst, falls die Methode sich bewähren sollte, mehr darüber bringen. — Hier nur meine Resultate bei der Thomasschlacke von Hösch. Dieselbe enthält an Phosphorsäure nach Brunnemann:

Gesamt	Fein	Grob
a. 18,11	a. 18,30	a. 17,47
b. 18,13	b. 18,30	b. 17,39

Es wurden anderseits in Lösung gebracht durch 24stündiges Einwirken von 50 g einer verdünnten Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,025 (verd. 1 : 8) auf $^1/_2$ g Thomasschlacke (s. oben):

Gesamt	Fein	Grob
a. 17,99	a. 18,33	a. 17,49
b. 18,10	b. 18,30	b. 17,38

Göttingen, August 1887.

J. H. VOGEL.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über den quantitativen Nachweis geringer Mengen von Milchsäure, von W. WINDISCH. Zu diesem Zwecke wird die zu untersuchende Probe mit Chromsäuremischung erhitzt, wobei etwa vorhandene Milchsäure in Ameisensäure und Aldehyd zerfällt. Die entweichenden Dämpfe leitet man in NESSLERsches Reagens (Jodkaliumquecksilberlösung), in welcher Blei durch etwa vorhandenen Aldehyd einen gelben bis gelbroten Niederschlag und bei geringer Menge desselben eine gelbe, opalisierende Ausscheidung bewirkt. Sollen Würzen auf diese Weise geprüft werden, so werden sie mit Äther ausgeschüttelt, der alle Säuren und den Alkohol aufnimmt; der Äther wird dann nach Zusatz von etwas Wasser verdampft, der Rückstand mit Natronlauge neutralisiert und eingedampft, dann wieder gelöst und wie oben behandelt. (*Wochenschrift f. Brauerei.* **13**. 214. *Chem. Centr.-Blt.* 1887. 826.)

Zur Prüfung von Indigofärbungen, von W. LENZ. Aus einer eingehenden Arbeit, welche der Verf. zur Aufklärung von Widersprüchen bezüglich der Farbechtheit einer Indigofärbung anstellen mufste, kommt derselbe zu dem Schlufs, dafs ein nur mit Indigo in der Küpe gefärbtes Garn folgenden Anforderungen genügen mufs:

Aus den zu prüfenden Fäden soll Wasser auch beim Sieden keinen Farbstoff aufnehmen. Weingeist von 50 und von 95 Volumprozent soll selbst bei gelindem Erwärmen (nicht Kochen) in der Regel keinen Farbstoff auflösen. Kalt gesättigte Oxalsäurelösung, Boraxlösung, 10prozentige Alaunlösung, 33$^{1}/_{3}$prozentige Lösung von Ammoniummolybdat sollen bei Siedehitze dem Garn keinen Farbstoff entziehen. Der Boraxauszug darf beim Versetzen mit Salzsäure nicht rot, hiernach mit Eisenchlorid nicht blau werden. Entsprechende Lösungen von Zinnchlorür und von Eisenchlorid sollen in der Wärme den blauen Farbstoff völlig zerstören, Eisessig soll bei wiederholtem Auskochen des Stoffes den Farbstoff völlig lösen; werden die Auszüge mit etwa

dem doppelten Volumen Äther gemischt und Wasser zugesetzt, so daſs der Äther sich wieder abscheidet, so soll derselbe sich als eine wenig intensiv gefärbte, blaue Lösung abscheiden, in welcher die Hauptmenge des Indigos an der Trennungsfläche der ätherischen und wässerigen Schicht suspendiert bleibt; die wässerige saure Schicht sei farblos und färbe sich auch nicht, wenn man in dieselbe durch den Äther etwas konzentrierte Salzsäure einfallen läſst. Beim Kochen des Garnes mit konzentrierter Salzsäure soll sich kein Schwefelwasserstoff entwickeln; nach anhaltendem Kochen, Übersättigen der Flüssigkeit mit einem starken Überschuſs konzentrierter Ätzalkalilauge, Erwärmen und Zusatz einiger Tropfen Chloroform soll kein Isonitril entstehen. (*Ztschr. f. analyt. Chem.* 1887. 535—555.)

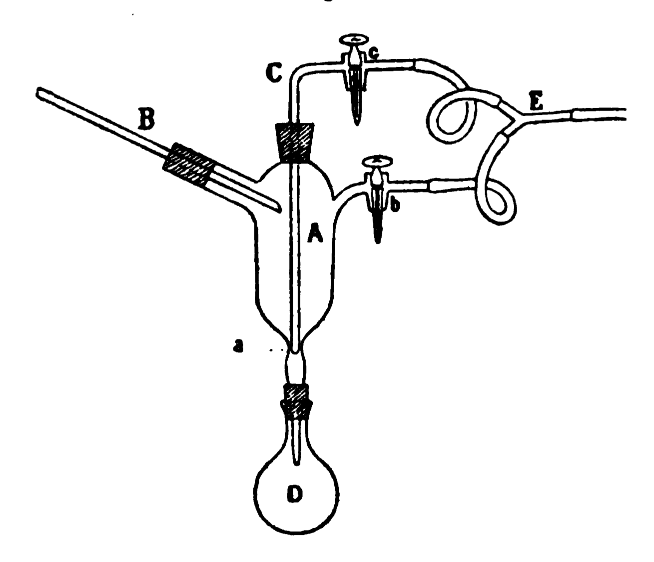
Verfälschung von Petroleum. A. Veith in Budapest berichtet über eine Verfälschung von Petroleum, die er nachzuweisen in jüngster Zeit Gelegenheit hatte. Es wird neuerdings ein Brennöl in den Handel gebracht, welches hohe Entzündbarkeit aufweist, unangenehmen, fuselartigen Geruch hat, beim Brennen stark ruſst, aber den Vorzug groſser Billigkeit besitzt. Eine mit solchem Öle vorgenommene Destillationsprobe zeigte, daſs 2 p. z. des Öles zwischen 70 und 100°, 25 p. z. zwischen 110 und 145° und 72 p. z. zwischen 145 und 310° übergingen. Die Untersuchung der einzelnen Fraktionen führte zu dem überraschenden Ergebnisse, daſs die niedrigst siedende Fraktion hauptsächlich aus Aldehyd, die mittlere im wesentlichen aus Fuselöl und nur der Rest aus Petroleum bestand. Diesem Brennöle sind somit 25 bis 30 p. z. Fuselöl, bezw. Ablauf der Spiritusfabriken beigemengt. Hergestellt wird dieses Öl von Händlern, die sich den Vorteil nicht entgehen lassen, dem Petroleum ein steuerfreies Öl beizumischen, welches nahezu dasselbe spez. Gew. hat wie jenes. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. 265. 45.)

Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Drucke, von Lothar Meyer. Die verschiedenen für die fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke angewandten Apparate haben meistens einen von den zwei Nachteilen, entweder, daſs zum Zwecke des Wechsels der Vorlage die Destillation unterbrochen werden, oder daſs das Destillat im flüssigen Zustande durch einen Hahn laufen muſs, welcher vor dem Wechsel der Vorlage geschlossen wird. Die vielen Nachteile des ersteren Verfahrens liegen auf der Hand, aber auch das zweite ist nicht praktisch, weil der Hahn ohne Schmiere leicht undicht wird oder sich nicht mehr drehen läſst, angewandte Schmiermittel aber das Destillat verunreinigen. Verf. hat daher schon vor längerer Zeit einen kleinen Apparat anfertigen lassen, welcher sich bei längerer Benutzung vollkommen bewährt hat.[1]

---

[1] Beschrieben in der *Inaug.-Diss.* von C. Schleich: Über nitrobenzylierte Malonsäureester. Tübingen, 1887.

Das Gefäfs A in nachstehender Figur, in $^1/_4$ der natürlichen Gröfse abgebildet, steht durch einen schrägen, etwa 16 mm weiten Ansatz mit



dem unteren Ende des Kühlers B in Verbindung. In das obere, ebenfalls etwa 16 mm weite Ende von A ist mittels eines guten, sehr weichen Korkes die Glasröhre C eingesetzt, deren unteres, schräg abgeschnittenes Ende in das untere verengte Ende von A bei a gut eingeschliffen ist. Unterhalb dieses Schliffes ist A wieder etwas erweitert, um dann konisch nach unten auszulaufen, wo es ebenfalls schief abgeschnitten ist. An dieses konische Ende lassen sich Vorlagekolben D von beliebiger Weite des Halses luftdicht mittels guter Korkstopfen ansetzen. Das Rohr C ist oben rechtwinkelig umgebogen, trägt im wagerechten Teile den Schwanzhahn c und läuft dann in einen Schlauchansatz aus. Ein ganz ähnlicher Hahn b ist seitwärts an A angesetzt. Statt desselben genügt auch ein einfacher Hahn oder gar ein Schlauchansatz; doch ist der Schwanzhahn nützlich für den Fall, dafs ein Übersteigen der Flüssigkeit drohen sollte, dem man durch vorsichtiges Einlassen von Luft begegnen kann. Die Handhabung der Vorrichtung ist äufserst einfach. Nachdem alles zusammengesetzt, werden die beiden Hähne b und c mittels enger, dickwandiger Gummischläuche (1 bis 2 mm lichte Weite, 3 bis 4 mm Wandstärke) mit dem Dreiwegrohr E und dieses wieder mit Manometer und Wasserluftpumpe verbunden. Zur gleichförmigen Regulierung des Druckes und zugleich zum Schutze gegen etwaiges Zurücksteigen des Wassers ist es dienlich, zwischen E und die Pumpe eine grofse, leere Flasche einzuschalten. Das Rohr C wird mit einer leisen Drehung emporgezogen, so dafs A mit D in Verbindung tritt und beide Schwanzhähne so gestellt wie in der Figur gezeichnet ist, so dafs sie beide A und D mit der Pumpe verbinden. Nachdem der gewünschte Druck zweckmäfsig unter An-

wendung des im Tübinger Laboratorium seit langer Zeit gebräuchlichen Regulators[1] hergestellt worden, wird destilliert, wobei Verf. in der im Bonner Laboratorium üblichen Weise[2] einen minimalen Strom von trockener Luft, Kohlensäure oder Wasserstoff in die destillierende Flüssigkeit eintreten läfst.

Soll eine Fraktion des Destillates abgesondert werden, so drückt man das Rohr *C* mit leiser Drehung abwärts, wodurch die Vorlage *D* von *A* abgesperrt wird. Das nachfolgende Destillat sammelt sich jetzt in *A* über dem Schliffe. Um *D* wegnehmen zu können, dreht man jetzt den Hahn *c* so, dafs Luft durch den Schwanz und durch *C* nach *D* einströmt. Nachdem darauf *D* entleert oder gewechselt worden, wird der Hahn *c* langsam um 90° gedreht, so dafs er wieder *D* mit der Pumpe verbindet. Wirkt letztere gut, so wird die geringe Luftmenge entfernt, ohne dafs eine irgend nennenswerte Schwankung des Druckes beobachtet wird.

Ist *D* wieder ausgepumpt, so wird das inzwischen in *A* angesammelte Destillat durch Empordrehen von *C* in die Vorlage hinabgelassen, und das ganze Spiel beginnt von neuem. Man kann so viele Fraktionen auffangen wie man will, ohne erheblich mehr Mühe als bei einer Destillation bei Atmosphärendruck aufwenden zu müssen; nur ein wenig mehr Aufmerksamkeit ist erforderlich. Wesentlich für das gute Gelingen der Operation ist jedoch grofse Sorgfalt in der Auswahl und Behandlung der zur Verbindung der einzelnen Teile des Apparates dienenden Korke. Es ist zweckmäfsig, Kork- und nicht Gummistopfen zu benutzen, wenigstens für das Rohr *C*, das sich in einem Gummistopfen nicht gut verschieben läfst. In den angegebenen Mafsen von etwa 16 mm ist es leicht, ganz tadellose Korke zu erhalten, die dann freilich mit der Sorgfalt und Genauigkeit gebohrt und cylindrisch ausgefeilt werden müssen, zu welcher die durch Kautschukstopfen verwöhnte jüngere Generation sich heutzutage nur ungern herbeiläfst. Ist der Apparat einmal tadellos hergestellt und namentlich *C* mit seinem Korke so eingesetzt, dafs er ohne Spannung in seinem Schliff hinabgleitet, so dient die Vorrichtung beliebig lange Zeit, ohne sich abzunutzen, besonders weil Korke und Hähne so angebracht sind, dafs sie mit dem Destillat und seinen Dämpfen so gut wie nicht in Berührung kommen. (*Ber. d. d. chem. Gesellsch.* 1887. 1833.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Nachweis von Anilinfarben in Rotwein, Obstsäften u. dgl., von Carl Otto Curtmann. Die längst bekannte Hofmannsche Isonitril-Reaktion zum Nachweis geringer Mengen von Chloroform hat Verf. dazu verwandt, Anilin- (resp. Rosanilin)-Derivate zu entdecken.

[1] W. Staedel und E. Hahn, *Lieb. Ann.* 1879. **195.** 218. — O. Schumann, *Wied. Ann.* 1881. **12.** 44. — W. Staedel, *Ztschr. f. Instrumentenkunde.* 1882. 391.

[2] R. Anschütz, Die Destillation unter vermindertem Druck. Bonn, 1887.

Es werden namentlich die roten Farbstoffe zur Herstellung gefälschter Rotweine und künstlicher Obstsirupe, die in grofsen Quantitäten als Zusatz zu Sodawasser dienen, sowie auch zur Färbung von Konditoreiwaren vielfach gebraucht. Da die Reaktion noch bei minimalen Quantitäten scharfe Resultate gibt, so mag dieselbe auch für andre Zwecke nützlich sein.

Bei den ersten Versuchen wurde nur Rotwein oder mit bekannten Farbstoffen versetzter Weifswein benutzt. Etwa 4 ccm Wein wurden mit käuflichem Fuchsin leicht rot gefärbt, dazu 4 ccm Kalilauge und 2 Tropfen Chloroform gegeben und etwa eine Minute mäfsig erwärmt, dann aufkochen lassen. Der durchdringende Geruch des Isonitrils wurde sofort bemerkbar. Säurefuchsin (Rosanilinsulfosäure) gab die Reaktion erst nach längerer Digestion.

Es wurde dann eine Reihe von Versuchen mit reinen Anilinfarben in wässeriger Lösung angestellt und dabei gefunden, dafs der Zusatz von etwas überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure, nachdem der Farbstoff in gelinder Wärme mit Chloroform und Kalilauge behandelt war, die Entwickelung des Isonitril-Geruches bei allen Proben beschleunigte und bei manchen allein zum Ziele führte.

Die Gegenwart von Weinen oder Sirupen mit verschiedenem ätherischem Bouquet konnte in keinem Falle den Geruch verdecken.

Ein älterer Schüler des Verf., F. Haas, mit weiteren Experimenten beauftragt, berichtet, dafs es ihm auch bei einer Anzahl andrer Farbstoffe gelungen sei, die Reaktion hervorzurufen. Darunter sind die käuflichen: Anilinblau, Anilinpurpur, Anilinviolett, Magenta- und Ponceaurot und mehrere gelbe und grüne sogenannte Anilinfarben des Handels.

Auch in Stückchen gefärbter Zeuge gelang es ihm bei Anwendung von Schwefelsäure diese Farben nachzuweisen. (*Ztschr. f. analyt. Chem.* 1887. 555.)

6. Physiologie.

Über Schwefelwasserstoff im Harn, von Friedrich Müller. Hydrothionurie ist in weitaus den meisten Fällen als Folge einer Schwefelwasserstoffgärung des Harns aufzufassen, die durch Mikroorganismen bedingt ist. Der Schwefelwasserstoff entsteht dabei weder aus dem Eiweifs, noch aus Cystin, noch aus dem Rhodankalium. Auch aus den Sulfaten kann derselbe nicht gebildet sein, denn in dem von Schwefelsäure befreiten Harn trat, als derselbe mit den Schwefelwasserstoffpilzen infiziert war, eine ebenso starke Schwefelwasserstoffentwickelung ein, als in dem ursprünglichen Harn. Auch die Hyposulfite kommen nicht in Betracht, so dafs nur die unbekannten Körper des „neutralen Schwefels“ als die Muttersubstanz des Schwefelwasserstoffes anzusehen sind.

Als normaler Harn mit starkem Schwefelwasserstoffwasser versetzt wurde, war, selbst bei Aufbewahrung unter Luftabschlufs, der Schwefel-

wasserstoff verschwunden, d. h. es hatte eine Oxydation zu Wasser und Schwefel stattgefunden. Da sich nun nachweisen liefs, dafs normaler Harn sehr grofse Mengen von H_2S oxydieren kann, und da es gar nicht denkbar ist, dafs bei Hydrothionurie noch gröfsere Mengen entstehen als im gesunden Harn binnen kurzem verschwinden können, so mufs man schliefsen, dafs der Harn, welcher bei Hydrothionurie oder nach dem Impfen Schwefelwasserstoffreaktion ergibt, die Fähigkeit verloren habe, den Schwefelwasserstoff zu oxydieren. Nun sind alle schwefelwasserstoffhaltigen Harne in Zersetzung begriffen und reduzieren in diesem Zustande. Wenn man zu zersetztem (H_2S-freiem) Harn Schwefelwasserstoff hinzusetzt, so bleibt in der That die Reaktion längere Zeit bestehen; es wird also in diesen zersetzten Harnen aller disponible Sauerstoff von den Bakterien in Anspruch genommen und es bleibt kein Sauerstoff übrig, um den Schwefelwasserstoff zu Wasser und Schwefel zu oxydieren. (*Berl. klin. Wochenschr.* **24.** 405—8. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 807.)

Kleine Mitteilungen.

Antifungin (borsaure Magnesia) als Antiseptikum, von H. Oppermann. Das Magnesiumborat gehört, in einer bisher nicht bekannten, leicht löslichen Form dargestellt, zu den besten Antisepticis unsres Arzneischatzes. Eine 15prozentige Lösung des Präparates leistet bei allen ansteckenden Krankheiten die vorzüglichsten Dienste, ganz besonders aber bei Typhus und Diphteritis, weiter bei Husten, Keuchhusten, Asthma und schliefslich bei Behandlung von Wunden. Angewandt wird die Lösung teils als Inhalation (bei Asthma), teils innerlich (5—20 Tropfen) ein- bis zweistündlich, je nach dem Alter des Kranken bei Typhus, Diphterie etc. und schliefslich als Desinficiens für Krankenzimmer, in welcher letzteren sie nicht allein die Pilze, sondern auch den Kohlensäure- und Ammoniakgehalt der Zimmerluft unschädlich macht.

Die als Antifungin zur Verwendung bestimmte borsaure Magnesia stellt ein weifses, süfs schmeckendes, der Gesundheit unschädliches Pulver dar, welches sich in vier Teilen kochenden Wassers löst und nach dem Erkalten auch gelöst bleibt.

Da durch Einwirkung des Lichtes die Lösung getrübt wird und aus derselben ein Teil des Salzes auskristallisiert, ist es nötig, die Lösung in undurchsichtigen Gefäfsen zu bereiten und in schwarzen Flaschen aufzubewahren. (*Apoth.-Ztg.; Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver.* **41.** 195, *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 724.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium
der
Analytischen Chemie.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

No. 33. VII. Jahrgang. 20. August 1887.

Vereinsnachrichten.

Zur Aufnahme in den Verein analytischer Chemiker haben sich gemeldet:

Herr C. Klemm, Assistent im Lebensm.-Unters.-Amt Hannover.

„ Dr. Raupenstrauch, pharm. Hilfsarbeiter am Schmittschen Laboratorium in Wiesbaden.

Original-Abhandlungen.

Über Kaliummanganat und seine Bedeutung in der analytischen Chemie.

In die Reihe der seit langer Zeit bekannten, ihrer vollen Bedeutung nach jedoch noch nicht entsprechend erkannten Körper gehört auch unzweifelhaft das mangansaure Kalium. Die stiefmütterliche Behandlung, welche die analytische Chemie besonders diesem Körper hat zu teil werden lassen, verdankt es wohl hauptsächlich dem Umstande, dafs seine wässerige Lösung in Kontakt mit Luft gelassen durch den Einflufs der Kohlensäure der Luft unter einem Farbenwechsel in Hypermanganat übergeht.

Das Kaliummanganat wurde demzufolge nur als ein Mittel zur Darstellung von Permanganat angesehen, und man kann von diesem Körper wohl mit Recht sagen:

So umfangreich die Litteratur über Kaliumpermanganat angeschwollen ist, so gering mufs sie betreff des Kaliummanganats bezeich-

net werden. Ich will nun in folgendem nicht eine abgeschlossene Arbeit über mangansaures Kalium liefern, sondern nur die neuen Thatsachen mitteilen, welche geeignet sind, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf das Kaliummanganat und insbesondere auf seine Verwendbarkeit in der analytischen Chemie zu lenken. Was die Darstellung der Substanz betrifft, so finden sich mannigfache Methoden in der Litteratur angegeben, die jedoch alle den gemeinsamen Nachteil besitzen, daſs sie kein chemisch reines, sondern ein mit mehr oder weniger MnO_2 verunreinigtes Präparat liefern.

Zur Darstellung von reinem Kaliummanganat eignet sich eine von mir bereits veröffentlichte Methode,[1] gemäſs welcher man chemisch reines $KMnO_4$ mit Kalium caustic. alk. depur. in equivalenten Mengen in einem Tiegel erhitzt, und zwar in der Weise, daſs man die abgewogene Menge Kalihydrat zuerst in den Tiegel bringt, etwas destilliertes Wasser hinzufügt und unter allmählichem Erhitzen und Umrühren die fein zerriebene Menge des Kaliumpermanganats hinzufügt. Nach etwa zweistündigem Erhitzen bei schwacher Rotglut läſst man den Tiegel erkalten und bringt das entstandene mangansaure Kali in eine mit einem Glasstopfen fest verschlossene Flasche, um jedweden Zutritt der Luft zu hemmen und die Berührung des Präparates mit organischen Substanzen, wie Papier, Kork etc., die eine Zersetzung zur Folge haben, zu umgehen. Auſser dieser begegnet man in den chemischen Lehrbüchern häufig bei dem Kapitel über „Kaliumpermanganat“ noch der Angabe, daſs Ätzkali das Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung in Kaliummanganat unter Sauerstoffentwickelung und Verwandlung der roten Farbe der Lösung in grün überführe. Diese Angabe, auf die ich im Laufe der Abhandlung noch zurückkommen werde, entspricht nun keineswegs der Wirklichkeit, wie man sich durch ein entsprechendes Experiment leicht überzeugen kann. Versetzt man eine $KMnO_4$-Lösung mit KHO, dann wird das Kaliumpermanganat zersetzt und im Laufe des Zersetzungsprozesses tritt natürlich auch die Bildung des Kaliummanganats und also die grüne Lösung auf; diese zersetzt sich aber weiter bis unter mannigfachen Farbennuancen das Mangan in Form von MnO_2 gemengt mit Mn_2O_3 sich ausscheidet. — Verfährt man selbst in der Weise, daſs man zu einem Überschuſs von KHO $KMnO_4$-Lösung hinzufügt, dann wird letztere zunächst zu K_2MnO_4 reduziert, wobei die rote Farbe der Lösung in eine grüne übergeht; da nun bekanntlich das mangansaure Kalium in alkalischer Lösung ohne Veränderung löslich ist, so hätte man eine Konsistenz der grünen Lösung erwarten sollen. Aber auch dieses ist nicht der Fall, sondern es tritt trotz Überschusses von KHO weitere Zersetzung ein, so daſs man zu dem Resultate gelangt: Eine Lösung von Kaliumpermanganat erleidet in alkalischer Lösung unter Auftreten verschiedener Farbennuancen eine fortwährende Zersetzung, bis das Mangan sich in Form eines nicht konstanten Niederschlages von $MnO_2 + Mn_2O_3$ ausscheidet.

---

[1] *Rep. d. analyt. Chemie.* 1887. 426.

Das reine Kaliummanganat ist eine äuſserst leicht reduzierbare Substanz, so daſs geringe Mengen von Alkohol oder andrer oxydierbarer Körper eine wahrnehmbare Zersetzung der Substanz zur Folge haben. Auf diese Reaktion, sowie auf die Thatsache, daſs chemisch reines Kaliummanganat in reinem Chloroform nicht die geringste Veränderung erleidet, gründet sich eine von mir veröffentlichte[1] Methode zur schnellen und sicheren Feststellung, in wie weit ein Chloroform in Bezug auf den Gehalt an Alkohol und andrer oxydierbarer Stoffe (Äthylen, Aldehyd etc.) den Anforderungen der *Pharm. Germ.* II entspricht. In reinem Äther, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff erleidet das feste, reine Kaliummanganat keine Veränderung. Bei längerer Einwirkung des Lichtes auf eine mit einigen festen Körnchen Kaliummanganat versetzte CS_2-Lösung findet indessen eine langsame Reduktion des Kaliummanganats statt. Übergieſst man fein zerriebenes Kaliummanganat mit konzentrierter Schwefelsäure, dann wird die Mangansäure bei ca. 70° in Form eines violetten Dampfes in Übermangansäureanhydrid verwandelt, welches sich dann zu einer Flüssigkeit verdichtet und zwar geht der Prozeſs in weit intensiverer Weise vor sich, als es bei Kaliumpermanganat der Fall ist, so daſs ich bei der Darstellung von Mn_2O_7 zu Versuchszwecken die Anwendung von K_2MnO_4 statt $KMnO_4$ empfehlen möchte. Eine Ozonbildung habe ich nicht zu konstatieren vermocht. Wird obige Mischung mit ätherischen Ölen in Verbindung gebracht, so entflammen sich letztere unter Explosion, während Schwefelkohlenstoff, Weingeist, Benzin damit ohne Explosion in Flammen ausbrechen. — In Wasser ist das mangansaure Kalium bekanntlich mit grüner Farbe löslich, welche Lösung an der Luft jedoch bei reinem K_2MnO_4 — das also kein überschüssiges Kali enthält — sofort in rot, also in Permanganat übergeht. Der wässerigen Kaliummanganatlösung kommt auſserdem die wichtige Eigenschaft zu, bei Gegenwart gewisser Basen unlösliche Verbindungen von konstanter Zusammensetzung zu bilden. Diese Verbindungen, die ich ausführlich in meiner Arbeit über „Beiträge zur Kenntnis der Manganate und Manganite"[2] behandelt habe, können sein: normale Manganate ($PbMnO_4$ $BaMnO_4$), basische Manganate (Cu_2MnO_5), ferner Manganite normaler und basischer Natur ($CoMnO_3$, Cd_2MnO_4). —

So sehr auch die durch Behandlung einer wässerigen K_2MnO_4-Lösung mit gewissen Basen entstehenden Verbindungen wissenschaftliches wie auch technisches Interesse beanspruchen dürfen, so würde dennoch für die analytische Chemie das Kaliummanganat belanglos sein, wenn es nicht in alkalischer Lösung ohne Veränderung löslich wäre. Diese alkalische Kaliummanganatlösung ist es, welche insbesondere für maſsanalytische Ausführungen, sowie auch als Oxydationsmittel im allgemeinen eine nicht zu unterschätzende Bedeutung besitzt. Wie das Kaliumpermanganat in saurer Lösung in der Oxydimetrie eine hervorragende Rolle spielt, so müſste dem Kaliummanganat in alkalischer Lösung die ihm

[1] *Rep. d. anal. Chemie.* 1887. 425.

[2] *Zeitschrift für Naturwissenschaft.* Bd. LIX. 1886.

gebührende Stelle überwiesen werden. Folgende wichtige Umstände sind es, welche die alkalische Kaliummanganatlösung zu einer in der Oxydimetrie sehr verwertbaren Substanz machen:

1. Die alkalische Kaliummanganatlösung hat das innige Bestreben, mit gewissen Basen (Metalloxyden) konstante, sich leicht zu Boden setzende Niederschläge zu bilden. Diese Eigenschaft kommt einer alk. $KMnO_4$-Lösung nicht zu, indem dieselbe unter gleichen Umständen Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung bildet, die sich nicht leicht absetzen, sondern an den Wandungen des Gefäſses haften bleiben.

2. Die alkalische Kaliummanganatlösung besitzt eine ganz auſserordentliche Oxydationsfähigkeit, so daſs gewisse Körper bei gewöhnlicher Temperatur glatt und konstant oxydiert werden. Wenn nun auch dem Permanganat in alkalischer Lösung die Oxydationsfähigkeit ebenfalls in hohem Maſse zukommt, so ist doch zur vollständigen Oxydation die Anwendung von Wärme und häufig der Zusatz eines groſsen Überschusses an $KMnO_4$ erforderlich, welcher dann event. durch reduzierende Substanzen entfernt werden muſs.

3. Die Endreaktion ist bei Anwendung einer alk. Kaliummanganatlösung leicht zu erkennen, indem dann die grüne Lösung verschwindet, resp. die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Anders verhält es sich bei der alk. $KMnO_4$-Lösung. Hierbei treten infolge der bereits erwähnten fortwährenden Zersetzung des Kaliumpermanganats in alk. Lösung mannigfache Farbennuancen auf, so daſs auch schon aus diesem Grunde eine Erkennung der Endreaktion unmöglich ist. —

Was nun die Anwendung der alk. K_2MnO_4-Lösung als Oxydationsmittel betrifft, so nimmt, wie noch aus nachstehendem hervorgehen wird, gerade diese Lösung in der Reihe von Verbindungen, welche den Sauerstoff nur lose chemisch gebunden enthalten und ihn andern Körpern unter eigenem Zerfall übertragen, eine ganz hervorragende Stelle ein. Ob die Oxydationswirkung der alk. K_2MnO_4-Lösung in der Weise statt hat, daſs das Kaliummanganat freien Sauerstoff liefert, der im Entstehungszustande kräftige oxydierende Wirkungen äuſsert, oder, daſs obige Lösung zuerst auf das Wasser oxydierend einwirkt und dem Zerfall des sich hierbei bildenden Wasserstoffsuperoxyds in $H_2O + O$ die oxydierende Wirkung zuzuschreiben sei, läſst sich wohl kaum mit Bestimmtheit feststellen. Aus nachstehendem Versuche wäre ich jedoch geneigt, letztere Annahme als die wahrscheinlichere hinzustellen. Behandelt man nämlich absoluten Alkohol mit einigen Körnchen K_2MnO_4, dann wird man nicht die geringste Veränderung wahrnehmen. Ist jedoch nur eine geringe Menge Wasser zugegen, dann findet allmählich eine Reduktion des Kaliummanganats, resp. eine Oxydation des Alkohols statt. Es scheint also, daſs die Gegenwart von Wasser zunächst die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zur Folge habe, welches dann durch sekundäre Zersetzung oxydierend auf den Alkohol einwirke, wenn man nicht annehmen will, daſs das Wasser als bloſses Lösungsmittel fungiert. Auſser der stark oxydierenden Wirkung kommt dem Kaliummanganat in alk. Lösung scheinbar die Fähigkeit zu, auch reduzierend

zu wirken, indem es unter eigenem Sauerstoffverlust andre sauerstoffreichere Substanzen zerlegt, so werden die Superoxyde des Bleis zu Oxyd und Oxydul zersetzt. — Sehr interessant ist das Verhalten einer alk. Kaliummanganatlösung zu Alkohol. Setzt man nämlich diese Lösung zu nicht zu verdünntem Alkohol, dann geht ein sehr bemerkenswerter Vorgang vor sich. Es findet nämlich nach kurzer Einwirkung schon eine lebhafte Zersetzung der grünen Lösung unter Auftreten verschiedener Farbennuancen statt, bis sich endlich eine gelblichbraune Verbindung zu Boden setzt.

Bringt man die überstehende farblose Flüssigkeit zu einer ammoniakalischen Silberlösung und erwärmt ein wenig, dann hat man den schönsten Silberspiegel. Der Prozeſs, der hierbei vor sich geht, wird durch die Gleichung veranschaulicht

$$K_2MnO_4 + C_2H_6O = K_2MnO_3 + C_2H_4O + H_2O.$$

Durch die Gegenwart eines fixen Alkalis wird, wie B. TOLLENS schon nachgewiesen hat,[1] die Empfindlichkeit der Aldehydreaktion mit ammoniakalischer Silberlösung noch gesteigert. Der Umstand, daſs Alkohol durch eine alkalische Kaliummanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten zu Aldehyd oxydiert wird und die Wirkung des Aldehyds sofort veranschaulicht werden kann, empfiehlt diese Methode insbesondere zur Darstellung von Aldehyd bei Vorlesungsversuchen. Die Substanz, die sich bei obigem Prozessė zu Boden setzt, habe ich einer eingehenden Untersuchung unterzogen, und die Analyse ergab, daſs es mir durch obigen Versuch gelungen sei, das bisher noch nicht bekannte Kaliummanganit von der Zusammensetzung K_2MnO_3 darzustellen.

Bevor ich die Analyse, sowie die festgestellten Eigenschaften der Substanz folgen lasse, möchte ich zunächst eine Eigentümlichkeit des Kaliummanganits erwähnen, die sich bei Ausführung obigen Versuches ergab. Das Kaliummanganit gehört nämlich, wie nachstehendes Verhalten beweist, in die Reihe der leicht zersetzbaren und also auch oxydierbaren Substanzen. Versetzt man eine alkalische Kaliummanganatlösung mit einem Überschuſs von Alkohol, dann findet sofort eine Zersetzung des Kaliummanganits unter Abscheidung einer braunen Schicht statt, die vermutlich nichts andres als Mangansuperoxyd ist, wobei es scheint, daſs ein Teil des Kaliumoxyds durch den Überschuſs des Alkohols der Mischung entzogen ist.

Man bemerkt infolgedessen allmählich das Auftreten einer braunen Schicht, herrührend von der Bildung von MnO_2, die um so gröſser wird, je länger die Einwirkung des Alkohols auf das Kaliummanganit währt. Behufs Feststellung der Zusammensetzung des Kaliummanganits verfuhr ich daher in der Weise, daſs ich die Substanzen in äquivalenten Mengen zusammenbrachte, den entstandenen Niederschlag schnell abfiltrierte, über H_2SO_4 trocknete, wobei es etwas Wasser verliert und einer Analyse unterwarf.

---

[1] *Rep. d. analyt. Chemie.* 1882. 267.

Ich lasse zunächst die Resultate der Analyse folgen:

I. Oxydations-Analyse.

Analyse I:

Auf 0,413 g wasserfr. Substanz wurden verbr. 49,2 ccm $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

Analyse II:

Auf 0,5632 g wasserfr. Substanz wurden verbr. 67,1 ccm $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.

Nach Analyse I kommen auf 0,5 g wasserfr. S. 59,54 ccm $\frac{1}{10}$ n. $Na_2S_2O_3$.
„ „ II „ „ 0,5 g „ „ 59,53 ccm „

im Mittel: 59,535 ccm.

II. Quantitative Analyse.

Analyse I: 0,4951 g wasserfr. S. lieferten
0,2442 g K_2O = 49,32 p. z. u. 0,2206 g Mn_3O_4 = 44,55 p. z.

Analyse II: 0,5220 g wasserfr. S. lieferten
0,2572 g K_2O = 49,27 p. z. u. 0,2320 g Mn_3O_4 = 44,48 p. z.

im Mittel: 49,295 p. z. K_2O u. 44,515 p. z. Mn_3O_4.

Erwägt man, daſs das angewandte Kaliummanganat 94,8 p. z. K_2MnO_4 enthielt, dann wird man unter Berücksichtigung dieses Umstandes durch entsprechende Berechnung finden, daſs der Niederschlag in der That mit der Formel K_2MnO_3 übereinstimmt und daſs demgemäſs dieser Körper das erste bekannte Manganit der Alkalien darstellt. — Das gelblichbraune Kaliummanganit wird von verd. Salpetersäure in der Weise zersetzt, daſs sich braunes MnO_2 resp. MnH_2O_2 und lösliches salpetersaures Kali bildet:

$$K_2MnO_3 + 2HNO_3 = MnO_2 + H_2O + 2KNO_3.$$

Schwefelsäure hat die analoge Reaktion zur Folge. Schweflige Säure hingegen wird zu Schwefelsäure oxydiert, welche in statu nascendi die Bildung von löslichem schwefelsaurem Mangan zur Folge hat. Behandelt man Kaliummanganit mit einem Überschuſs von Oxalsäure und kocht kurze Zeit, dann löst sich die Substanz unter CO_2-Entwickelung vollständig auf; eine analoge Reaktion tritt bei Behandlung der Substanz mit überschüssiger Weinsäure ein.

Ich habe zahlreiche Versuche angestellt, dahin gehend, das Manganit durch Überleiten von Sauerstoff in Manganat zu verwandeln.

Ich verfuhr dabei in der Weise, daſs ich die Substanz in die Kugel einer passend geformten Röhre brachte, deren Enden durch

passende durchbohrte Korken hindurchgingen und einmal unter Überleiten eines langsamen Luftstromes, dann unter Überleiten erhitzter Wasserdämpfe unter stetem Hin- und Herbewegen der Röhre erhitzte. Es ist mir nun vermöge der mir zur Verfügung stehenden primitiven Apparate eine vollständige Überführung des Manganits nicht gelungen, da die Innehaltung der Temperatur, bei der dem Manganit die Fähigkeit zukommt, unter Aufnahme von Sauerstoff in Manganat überzugehen, sehr schwierig ist. Jedenfalls aber habe ich quantitativ eine Sauerstoffzunahme von ca. 17 p. z. konstatiert, wie ich qualitativ durch Hinzufügen von verd. Salpetersäure das Auftreten der für Manganate charakteristischen roten Farbe festgestellt habe. Wenn nun also mein diesbezügliches Experiment nur partiell gelungen ist, so habe ich doch die wissenschaftlich interessante und wichtige Thatsache festgestellt, dafs zwischen Manganiten, Manganaten und Permanganaten der Alkalien ein inniger Zusammenhang obwaltet. Wir können aus Permanganat durch Glühen dieser Substanz mit Kalihydrat das Manganat gewinnen, vermögen aus Manganat zu Manganit zu gelangen, indem wir eine alk. Kaliummanganatlösung mit Alkohol behandeln. Umgekehrt sind wir im stande — wenn auch vor der Hand nur partiell — Manganit durch Überleiten überhitzter Wasserdämpfe bei schwacher Rotglut in Manganat überzuführen und letztere Substanz durch Auflösen in Wasser in Permanganat zu verwandeln.

Dieser innige Zusammenhang dieser drei Verbindungsklassen der Alkalien zeigt uns, eine wie bedeutende Rolle ihnen in der Reihe der Oxydationsmittel zukommt. — Ich wende mich nun wiederum zur alkalischen Kaliummanganatlösung, der die nicht zu unterschätzende Fähigkeit zukommt, entweder mit gewissen Basen konstante Niederschläge zu bilden, die sich leicht zu Boden setzen oder gewisse Verbindungen glatt unter Entfärbung zu oxydieren, wobei das Mangan in Form von Sauerstoffverbindungen zu Boden fällt. Auf die eine wertvolle Eigentümlichkeit der alkal. K_2MnO_4-Lösung mit gewissen Basen unlösliche konstante Verbindungen einzugehen, gründe ich eine neue mafsanalytische Methode zur Bestimmung des Mangans und eine solche zur Bestimmung von Kobalt, über welche Methoden ich bereits in der am 8. Juli stattgehabten Sitzung der naturwissenschaftlichen Sektion der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur[1] eingehend referiert habe.

Da ich mir eine ausführliche Veröffentlichung dieses Gegenstandes an andrer Stelle vorbehalte, so möchte ich hier nur das Prinzip meiner Methoden erörtern.

Die mafsanalytische Manganbestimmung beruht darauf, dafs ich zu einer abgemessenen Menge einer schwach alkalischen Kaliummanganatlösung von bekanntem Titer das Manganoxydulsalz, dessen Mangangehalt festgesetzt werden soll, unter stetem Schütteln des Gefäfses bis zum Verschwinden der grünen Farbe, resp. bis die überstehende Flüssigkeit farblos wird, hinzufüge. Es entsteht hierbei auch ohne Zusatz

[1] *Chemiker-Zeitung.* 1887. Nr. 56.

eines Zinksalzes ein von Manganoxydul freies Mangandioxyd, welches sich leicht zu Boden setzt und das Erkennen der Endreaktion ermöglicht. Der Prozeſs verläuft nach der Gleichung:

$$MnSO_4 + K_2MnO_4 = K_2SO_4 + MnMnO_4 = K_2SO_4 + 2MnO_2.$$

Was die titrimetrische Kobaltbestimmung betrifft, so sind bereits mannigfache Methoden in Verschlag gebracht worden, die aber gegenüber der gewichtsanalytischen Methode sich als wenig vorteilhaft erwiesen.

Ich empfehle Kobaltverbindungen mit einer alkal. K_2MnO_4-Lösung von bekanntem Titer zu bestimmen, welche Methode auf dem Prinzipe ruht, daſs bei obiger Reaktion eine unlösliche, leicht sich zu Boden setzende Verbindung von manganigsaurem Kobalt entsteht, welche die konstante Zusammensetzung $CoMnO_3$ besitzt. Die der alk. K_2MnO_4 zukommende Fähigkeit, oxydierend zu wirken, wird überall da eine maſsanalytische Verwendung finden können, wo sowohl das Oxydationsprodukt als die zu Boden fallende Manganverbindung eine konstante, genau bekannte Zusammensetzung besitzen werden. — Ich will zunächst das Verhalten dieser Lösung zu Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff betrachten. Fügt man zu einer H_2S-Lösung alk. K_2MnO_4-Lösung hinzu, dann wird der Schwefelwasserstoff zu schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali oxydiert, wobei sich die grüne Lösung entfärbt.

Der zu Boden fallende Niederschlag besteht, sofern die Schwefelwasserstofflösung im Überschusse vorhanden war, aus MnO haltigem Mangansuperoxyd und Schwefel. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wirkt nämlich reduzierend auf das Mangansuperoxyd, und zwar geht dieser sekundäre Prozeſs nach folgender Gleichung vor sich:

$$MnO_2 + H_2S = MnO + H_2O + S.$$

Verfährt man hingegen in der Weise, daſs man zu einer überschüssigen alk. K_2MnO_4-Lösung Schwefelwasserstoffwasser hinzufügt, dann geht die Oxydation ohne Ausscheidung von Schwefel vor sich. Die nähere Untersuchung der Flüssigkeit zeigt, daſs dieselbe schwefelsaures und schwefligsaures Salz enthält. Behandelt man in derselben Weise Schwefelammonium, dann gehen gewissermaſsen analoge Prozesse vor sich. Ist nämlich das Schwefelammonium im Überschusse vorhanden, dann wird dasselbe von der alk. K_2MnO_4-Lösung unter Entfärbung zu schwefelsaurem und schwefligsaurem Salz oxydiert, wobei das zu Boden fallende Mangansuperoxyd infolge der sekundären Reduktion durch das überschüssige Schwefelammonium mehr oder weniger MnO-haltig ist. Verfährt man umgekehrt, so findet unter Ausscheidung von reinem MnO_2 eine Oxydation zu schwefelsaurem und schwefligsaurem Salz statt. Dieses charakteristische Verhalten der alk. K_2MnO_4-Lösung, resp. des durch Reduktion dieser Lösung zu Boden fallenden Mangansuperoxyds ist insofern sehr lehrreich, als es uns zeigt, daſs MEINECKE bei der Modifikation der VOLHARDschen Manganbestimmung[1]

---

[1] *Rep. d. analyt. Chemie.* 1885. 1.

in einem Punkte unbewufst mit glücklichem Erfolge die Bedingungen erfüllte, unter denen es gelingt, ein von Manganoxydul freies Mangansuperoxyd zu erhalten. Bekanntlich fügte VOLHARD in der Wärme zu der mit nicht oxydierbaren, stark basischen Metalloxyden versetzten Manganoxydullösung nach und nach die Chamaeleonlösung hinzu. Indem nun das Manganoxydulsalz gewissermafsen immer im Überschusse war, fand eine partielle Reduktion des zu Boden fallenden Mangansuperoxyds statt, weshalb letzteres mehr oder minder manganoxydulhaltig war. Diesen Übelstand beseitigte MEINECKE, indem er eine umgekehrte Titration vorschlug, d. h. das Hinzufügen einer Oxydullösung zu einer abgemessenen Permanganatlösung, wodurch er ein von Manganoxydul freies Mangansuperoxyd erzielte. —

Sehr glatt geht die Oxydationswirkung der alk. Kaliummanganatlösung bei Behandlung mit einer Lösung von SO_2 vor sich. Zur Durchführung der Titration bereitet man sich eine Manganatlösung, deren Gehalt vorher auf wasserhaltige Oxalsäure eingestellt wurde und läfst bei gewöhnlicher Temperatur unter beständigem Schütteln die auf ihren Gehalt an SO_2 zu bestimmende Lösung zufliefsen. Hierbei findet eine vollständige Oxydation der schwefligen Säure zu schwefelsaurem Salz statt. Die Endreaktion ist an dem Verschwinden der grünen Farbe erkenntlich. Eine Anzahl von Bestimmungen, die ich zur Beurteilung der Genauigkeit dieser neuen Methode gemacht habe, bestätigten die Verwendbarkeit derselben zur mafsanalytischen Bestimmung der schwefligen Säure.

Über die weitere mafsanalytische Verwendbarkeit der alk. Kaliummanganatlösung, insbesondere bei Behandlung mit organischen Säuren, die, wie die Weinsäure, Äpfelsäure und Zitronensäure, bei Einhaltung gewisser Bedingungen unter Entfärbung der grünen Lösung oxydiert werden, behalte ich mir weitere Mitteilungen zu machen vor, sobald meine diesbezüglichen Untersuchungen beendet sein werden.

Breslau, August 1887. AD. JOLLES.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über das Verhalten des Phosphors, Arsens und Antimons bei Weifsglühhitze, von JUSTUS MENSCHING und VICTOR MEYER. Eine eingehende Untersuchung über den in der Überschrift genannten Gegenstand hat zu dem Ergebnis geführt, dafs Phosphor und Arsen bei Glühhitze ihr Molekulargewicht P_4 und As_4 bedeutend verringern und dafs sie sich bei Weifsglühhitze den Werten P_2 und As_2 nähern, diese aber noch nicht erreichen.

Es ist den Verf. auch gelungen, das Antimon, über dessen Dampfdichte bisher noch gar nichts bekannt war, in der Porzellanbirne zu verdampfen. Dasselbe verhält sich merkwürdigerweise total verschieden vom Phosphor und Arsen. Eine Molekulargröfse Sb_4 existiert für dasselbe überhaupt nicht, sondern es geht beim Verdampfen, welches allerdings sehr schwer erfolgt, sofort in einen Molekularzustand über, der einer kleineren Formel als Sb_4 und selbst Sb_3 entspricht. Die wirkliche Molekulargröfse des Antimons ist demnach entweder Sb_2 oder Sb_1. Welcher von diesen beiden Werten der richtige ist, läfst sich zur Zeit noch nicht entscheiden, da bei der höchsten Temperatur, die angewendet werden konnte, das Antimon zwar reichlich verdampft, keineswegs aber schon in ein normales Gas von unveränderlichem Ausdehnungskoëffizienten verwandelt wird. (*Ber. d. d. chem. Gesellsch.* 1887. 1833.)

Über die Bestimmung von metallischem Eisen in Schlacken, von G. Neumann. Zur Bestimmung von metallischem Eisen neben Eisenverbindungen gibt es zwei Methoden, welche verschiedene Mängel aufweisen.

I. Die *Pharmacopoea Germanica*[1] empfiehlt zur Analyse von Ferrum reductum folgende Vorschrift: Das metallische Eisen wird durch Digerieren mit Quecksilberchlorid aufgelöst und das entstandene Eisenchlorür durch Titrieren mit Kaliumpermanganat bestimmt. Nach diesem Vorschlage ausgeführte Analysen liefern, selbst wenn man die Eisenlösung vor dem Titrieren mit einer bedeutenden Menge von Mangansulfat versetzt, meist zu hohe Resultate. Aufserdem ist diese Methode, falls man sie bei Schlacken anwendet, sehr zeitraubend, denn dann mufs man mehrere Stunden, bisweilen einen ganzen Tag lang mit Quecksilberchlorid digerieren.

II. Im hüttenmännischen Laboratorium werden Schlacken, welche metallisches Eisen enthalten, meist mit Hilfe von Kupfervitriol analysiert. Man läfst die zu untersuchende Substanz 24 Stunden mit Kupfervitriollösung stehen und bestimmt nun entweder die ausgeschiedene, dem metallischen Eisen der Schlacke äquivalente Menge Kupfer oder die Quantität des nicht zersetzten Kupfervitriols. Beide Resultate gestatten mit Leichtigkeit einen Rückschlufs auf das Gewicht des vorhandenen Eisens. Diese Methode liefert sehr genaue Resultate, nimmt aber noch mehr Zeit in Anspruch als die sub I. Im Übrigen ist sie nur unter bestimmten Bedingungen anwendbar. Sie ist beispielsweise vollständig unbrauchbar, wenn neben dem metallischen Eisen noch andre Substanzen vorhanden sind, die aus dem Kupfervitriol unlösliche Verbindungen ausscheiden, denn dann erhält man entweder ein Plus an Kupfer oder ein Minus an Kupfervitriol, also in beiden Fällen zu viel Eisen.

Metallisches Eisen in Schlacken läfst sich aber auch durch die mit Säuren entbundene, ihm äquivalente Menge Wasserstoff bestimmen.

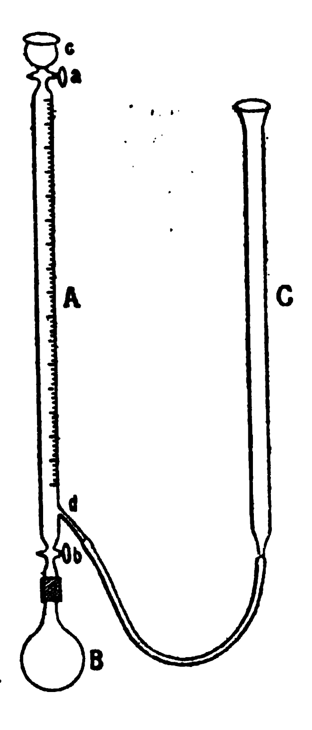
---

[1] *Pharmacopoea Germanica*, editio altera, pag. 105.

Wendet man hierzu einen vom Verf. konstruierten Apparat an, den er der Kürze wegen Hydrometer nennt, so umgeht man nicht nur die sub I und II konstatierten Mängel und Fehler, sondern erledigt auch die ganze Analyse in verhältnismäſsig kurzer Zeit.

Dieses Hydrometer ist folgendermaſsen eingerichtet:

A ist eine ungefähr 80 ccm fassende, 1 cm weite, graduierte Röhre. Der Nullpunkt der Graduierung liegt direkt unter dem die Röhre mit dem Trichter *c* verbindenden Hahn *a*. Das untere Ende der Röhre kann durch den Hahn *b* abgeschlossen werden. Die Durchbohrung dieses Hahnes muſs aus später erörterten Gründen ungefähr 0,5 cm Weite haben. Unterhalb *b* erweitert sich die Röhre wieder, so daſs sie bequem durch einen Gummischlauch mit dem 50—100 ccm fassenden Zersetzungskölbchen *B* verbunden werden kann. Ferner steht sie durch den Ansatz *d* mit der Niveauröhre *C* in Kommunikation. *d* und *A* bilden zweckmäſsig einen Winkel von 45°. Es ist praktisch, das Ende von *C* trichterförmig erweitern zu lassen.[1]



Die Handhabung ist äuſserst einfach. Nachdem das Kölbchen *B* mit der zu untersuchenden Substanz beschickt ist, wird es fast bis zum Rande mit Wasser angefüllt und nun mittels Gummischlauches mit *A* verbunden. Alsdann läſst man, während Hahn *a* offen ist, aus dem Niveaurohr durch Heben desselben langsam soviel Wasser in *B* flieſsen, bis die Bohrung des Hahnes *b* gerade gefüllt ist. Jetzt wird *b* zugesperrt, durch das Niveaurohr die ganze Röhre *A* mit Säure gefüllt und dann auch *a* geschlossen. Öffnet man nun *b*, so mischt sich die Säure des Rohres *A* mit dem Wasser des Kölbchens *B*. Bei leicht zersetzbaren Substanzen findet alsbald schon in der Kälte eine Gasentwickelung statt, bei Schlacken hingegen muſs das Kölbchen längere Zeit erwärmt werden. Das entbundene Gas sammelt sich in der Röhre *A* an und kann nach dem Erkalten des Apparates und der Einstellung der Niveauröhre abgelesen werden. Ist die Bohrung des Hahnes *b* sehr eng, so passieren die Gasblasen dieselbe nur mit groſser Mühe, ein Umstand, der besonders beim Ende der Reaktion zu Fehlern Veranlassung geben könnte. Auſserdem läſst sich, wenn dieser Mangel vorhanden, das Zersetzungskölbchen sehr schwer bis zum Hahn aus der Niveauröhre mit Wasser anfüllen.

[1] Der Apparat ist von Herrn CORN. HEINZ, Aachen, Templergraben, angefertigt worden.

Sollten die Schlacken mit Säuren neben dem Wasserstoff andre Gase, wie Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff entwickeln, so läfst man, nachdem aus der Schlacke alles Gas entbunden, während *b* geschlossen und die Niveauröhre tief gestellt worden, durch Öffnen des Hahnes *a* aus dem Trichter *c* solange mit Lackmus blau gefärbte Kalilauge einfliefsen, bis die Blaufärbung des Lackmus deutlich bestehen bleibt. Diese Operation läfst sich bei einiger Übung sehr schnell und leicht ausführen. (*Ztschr. f. analyt. Chem.* 1887. 533.)

8. Pharmazie.

Siebermann und Vanolis Mefsflasche für Arznei o. dgl. Fritz Siebermann und Ch. Vanoli in Freiburg i. B. (D. R. P. Kl. 30 Nr. 34 134 vom 8. April 1885) bringen neuerdings eine Mefsflasche für Arzneimittel in den Handel, welche bestimmt ist, die in der Heilpraxis üblichen unsichern Inhaltsangaben, wie Efs- oder Theelöffelinhalt o. dgl., durch bestimmte Abmessungen zu ersetzen; dabei ist der Flaschenstöpsel so geformt, dafs ein Umgiefsen der Arznei erspart ist und letztere vielmehr unmittelbar eingenommen werden kann.

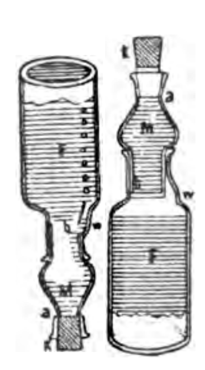


Fig. 2. Fig. 1.

Wie aus nebenstehender Figur zu ersehen, besitzt die Flasche *F* für die Arzneiflüssigkeit einen weiten Hals, der bei *w* kropfartig ausgebogen ist, und in welchen der hohle, mit Teilung versehene Mefslöffel *M*, dessen Inhalt der einzunehmenden Gabe entspricht, eingeschliffen ist. Unmittelbar über dem Boden des Stöpsels ist eine Öffnung *b* angebracht und oben der Stöpsel durch einen Korkstopfen *K* bis zur Abkröpfung *a* verschliefsbar. Beim Gebrauche wird der hohle Mefsstöpsel *M* so gedreht. dafs seine Öffnung *b* dem Kropfe *w* des Flaschenhalses gegenüber steht. Die Flasche wird sodann umgestürzt (vgl. Fig. 2), worauf die Flüssigkeit durch den Kropf *w* und die genügend grofse Öffnung *b* in den Mefsstöpsel einfliefst, während die in letzterem enthaltene Luft auf gleichem Wege in die Flasche ausströmt. Hat sich der Mefsstöpsel gefüllt, so wird durch Drehung desselben in dieser umgestürzten Stellung die Verbindung mit der Flasche wieder unterbrochen, d. h. es wird die Öffnung *b* von dem Kropfe *w* entfernt. Nun wird die Flasche aufrecht gestellt (Fig. 1), worauf nach Entfernung des Korkes *K* die Flüssigkeit aus dem Mefsstöpsel getrunken werden kann. Die Hohlstöpsel und Mefsgefäfse werden den ärztlichen Vorschriften entsprechend in verschiedenen Gröfsen, wie z. B. 5 ccm (Theelöffel), 10 ccm und 15 ccm (Efslöffel) Inhalt, angefertigt. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **264**. 603.)

Gesetze, Verordnungen u. s. w.

Das **Gesetz vom 12. Juli 1887, betreffend den Verkehr mit Ersatzmitteln für Butter,** lautet folgendermaſsen:

§ 1. Die Geschäftsräume und sonstigen Verkaufsstellen einschlieſslich der Marktstände, in welchen Margarine gewerbsmäſsig verkauft oder feilgehalten wird, müssen an in die Augen fallender Stelle die deutliche, nicht verwischbare Inschrift „Verkauf von Margarine" tragen.

Margarine im Sinne des Gesetzes sind diejenigen der Milchbuter ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschlieſslich der Milch entstammt.

§ 2. Die Vermischung von Butter mit Margarine oder andern Speisefetten zum Zweck des Handels mit diesen Mischungen, sowie das gewerbsmäſsige Verkaufen und Feilhalten derselben ist verboten.

Unter diese Bestimmung fällt nicht der Zusatz von Butterfett, welcher aus der Verwendung von Milch oder Rahm bei der Herstellung von Margarine herrührt, sofern nicht mehr als 100 Gewichtsteile Milch oder 10 Gewichtsteile Rahm auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette in Anwendung kommen.

§ 3. Die Gefäſse und äuſsern Umhüllungen, in welchen Margarine gewerbsmäſsig verkauft oder feilgehalten wird, müssen an in die Augen fallenden Stellen eine deutliche, nicht verwischbare Inschrift tragen, welche die Bezeichnung „Margarine" enthält.

Wird Margarine in ganzen Gebinden oder Kisten gewerbsmäſsig verkauft oder feilgehalten, so hat die Inschrift auſserdem den Namen oder die Firma des Fabrikanten zu enthalten.

Im gewerbsmäſsigen Einzelverkauf muſs Margarine an den Käufer in einer Umhüllung abgegeben werden, welche eine die Bezeichnung „Margarine" und den Namen oder die Firma des Verkäufers enthaltende Inschrift trägt. Wird Margarine in regelmäſsig geformten Stücken gewerbsmäſsig verkauft oder feilgehalten, so müssen dieselben von Würfelform sein, auch muſs denselben die vorbezeichnete Inschrift eingedrückt sein, sofern sie nicht mit einer diese Inschrift tragenden Umhüllung versehen sind.

Der Bundesrat ist ermächtigt, zur Ausführung der im Absatz 1 bis 3 enthaltenen Vorschriften nähere, im Reichs-Gesetzblatt zu veröffentlichende Bestimmungen zu erlassen.

§ 4. Die Vorschriften dieses Gesetzes finden auf solche Erzeugnisse der im § 1 bezeichneten Art, welche zum Genusse für Menschen nicht bestimmt sind, keine Anwendung.

§ 5. Zuwiderhandlungen gegen die Verschriften dieses Gesetzes, sowie gegen die in Gemäſsheit des § 3 zu erlassenden Bestimmungen des Bundesrats werden mit Geldstrafe bis zu einhundertundfünfzig Mark oder mit Haft bestraft.

Im Wiederholungsfalle ist auf Geldstrafe bis zu sechshundert Mark oder auf Haft oder auf Gefängnis bis zu drei Monaten zu erkennen. Diese Bestimmung findet keine Anwendung, wenn seit dem Zeitpunkte, in welchem die für die frühere Zuwiderhandlung erkannte Strafe verbüſst oder erlassen ist, drei Jahre verflossen sind.

Neben der Strafe kann auf Einziehung der diesen Vorschriften zuwider verkauften oder feilgehaltenen Gegenstände erkannt werden, ohne Unterschied, ob sie dem Verurteilten gehören oder nicht.

Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 6. Das gegenwärtige Gesetz tritt am 1. Oktober 1887 in Kraft.

Kleine Mitteilungen.

Die **Geschäftsführung der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Wiesbaden** beginnt soeben mit der Versendung der Programme. An sämtliche Ärzte Deutschlands gelangt das Programm durch Vermittelung des ärztlichen Zentralanzeigers. An die Vertreter der Naturwissenschaften an Universitäten, Polytechniken, landwirtschaftlichen Hochschulen, Versuchsstationen in der praktischen Pharmazie und Industrie wird das Programm unter Streifband verschickt, soweit sich die Adressen mit Hilfe der Universitätskalender etc. ermitteln lassen. Nicht in allen Fällen wird dies möglich sein. Diejenigen Interessenten, welchen etwa das Programm nicht zugehen sollte, werden deshalb gebeten, sich wegen Zusendung an die Geschäftsführung in Wiesbaden (Kapellenstraſse 11) zu wenden, welche jedem Anfragenden das Programm gerne unentgeltlich zuschickt.

Behandlung der Schwindsucht, von A. Rosenberg. Unter den zur Heilung der Schwindsucht bereits vorgeschlagenen Mitteln soll sich Menthol durch seine höchst desinfizierenden Wirkungen auszeichnen, ohne daſs es den Organismus selber schädigt. In Form von Inhalationen dem Kehlkopf zugeführt, soll es dem Patienten schon nach kurzem ermöglichen, eine Mahlzeit ohne Schmerzen einzunehmen, so daſs ungestörte Nahrungsaufnahme ohne Schlingbeschwerden stattfinden kann; daneben soll es noch eine reizmildernde, hustenberuhigende Wirkung zeigen. (*Industr.-Bl.* 1887. 230.)

Rasch bindender künstlicher Zement. Nach *Industries*, 1887. Bd. 2. S. 177 wird im *Journal du Ceramiste et du Chaufournier* über einen rasch bindenden Zement berichtet, welcher von der Zementfabrik in Boulogne hergestellt und seit dem August 1885 bei den dortigen Hafenbauten verwendet wird. Nach Laboratoriumsversuchen erhärtet der Zement, wenn mit Seewasser von 17° gemischt, in 10 bis 20 Minuten, bei Mischung mit dem gleichen oder doppelten Teile Kies in 30 bezw. 90 Minuten. Er darf deshalb nur in kleinen Mengen angerührt und muſs sofort gebraucht werden. Die Zusammensetzung ist die folgende:

Sand	0,49	p. z.
Gebundene Kieselsäure	23,62	„
Thonerde	7,60	„
Kalk	62,54	„
Eisenoxyd	1,96	„
Magnesia	0,88	„
Schwefelsäure	0,76	„
Glühverlust	2,07	„
Nicht bestimmtes	0,08	„

(*Dingl. pol. Journ.*) 1887. **265.** 46.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 34. VII. Jahrgang. 27. August 1887.

Vereinsnachrichten.

PROGRAMM
der X. Generalversammlung in Hannover.

Sonnabend, den 10. September.

Abends 8 Uhr:

Vorbesprechung und freundschaftliche Begrüſsung der angekommenen Mitglieder in der Münchener Bierhalle, Louisenstr. 5.

Sonntag, den 11. September.

Morgens 11 Uhr:

Erste Sitzung im Continental-Hôtel, Georgstraſse 14 I, zur Erledigung der geschäftlichen Angelegenheiten des Vereins. (Gäste haben zu der Sitzung keinen Zutritt.)

Tages-Ordnung:

1. Begrüſsungsrede des Vereinspräsidenten Dr. SCHMITT-Wiesbaden.
2. Verlesung des Protokolls der letzten Generalversammlung. Bericht und Rechnungsablage des Geschäftsführers Dr. SKALWEIT-Hannover.
3. Wahl der Rechnungsrevisoren.
4. Mitteilungen über die Spar- und Unterstützungskasse des Vereins, sowie über die Verträge mit den Lebensversicherungsbanken Stuttgart und Breslau.
5. Wahl des Vorstandes, des Ehrengerichts und der Statuten-Revisionskommission.
6. Referate und kleinere Mitteilungen (soweit es die Zeit erlaubt).

Nachmittags $2^1/_2$ Uhr:

Ausfahrt nach Herrenhausen, Besichtigung der Gärten, des Mausoleums, der Fontänen etc.

Nachmittags 5 Uhr:

Fest-Diner im Continental-Hôtel.

Abends 8 Uhr:

Besuch von Tivoli, Konzert. (Bei ungünstigem Wetter Palmengarten.)

Montag, den 12. September.

Morgens 9½ Uhr:

Zweite Sitzung im großen Saale des Café Rabe.
(Gäste sind willkommen.)

Vorträge und allgemeine Diskussionen.

(Diejenigen Vorträge, welche in der zweiten Sitzung nicht erledigt werden können, werden in der dritten Sitzung am 13. September gehalten.)

1. Die Begriffsbegrenzungen „Naturwein", „Wein" und „Kunstwein" unter Berücksichtigung der Bestandteile und Zusammensetzung ohne Zucker- u. Wasserzusatz vergorenen Traubensaftes aus den Kellereien des Staates, sowie bekannter Weingutsbesitzer des Rheingaues, der Pfalz und der Mosel, von Direktor Dr. C. Schmitt-Wiesbaden.
2. Ein Vorschlag zur Lösung der Etiquettenfrage, von Karl Schultz-Hannover.
3. Mitteilungen aus dem städtischen Untersuchungsamt Stuttgart, von Dr. A. Klinger-Stuttgart.
4. Zur Bestimmung des Glycerins in Seifenlaugen und Rohglycerinen, von Dr. F. Filsinger-Dresden.
5. Eisen und Stahl als Untersuchungsobjekte des Handels, von Dr. C. Meineke-Wiesbaden.
6. Über die Wirkung bis jetzt angewandter und empfohlener Chemikalien zur Klärung und Unschädlichmachung der städtischen Abwässer, von Dr. Aug. Pfeiffer-Wiesbaden.
7. Die Adamssche Milchfettbestimmungsmethode mit Demonstrationen, von Dr. J. Skalweit-Hannover.
8. Über Geheimmittel und Geheimmitteluntersuchung im Lichte objektiver Beurteilung, von Dr. C. Schmitt.
9. Über Bombay-Macis, von Dr. R. Frühling-Braunschweig.
10. Die Salpetersäurebestimmung im allgemeinen; eine neue Methode dazu, von Dr. B. Röse.
11. Vorschläge zur Reform der Milchanalyse, von demselben.
12. Vorschlag zu einer einheitlichen Zinkbestimmungsmethode, von Dr. S. Bein-Berlin.
13. Einiges zur Untersuchung bekannter Arzneimittel im Sinne der deutschen und ausländischen Pharmakopöen, erläutert an einem Streitfalle von Dr. G. A. Raupenstrauch-Wiesbaden.
14. Über die Mängel technischer Bleiprobierung, von Dr. C. Meineke.
15. Agrikulturchemische Mitteilungen, von Dr. H. Gilbert-Hamburg.
16. Kleine Mitteilungen aus verschiedenen Abteilungen des Schmittschen Laboratoriums, erstattet vom Dezernenten.

17. Wünsche und Anträge aus und von der chemischen Groſs-, Hütten- und Bergwerksindustrie.

Nach Schluſs der Sitzung mit der Pferdebahn zum Kurhaus Eilenriede. Essen nach der Karte.

Abends 6 Uhr:

Besichtigung der städtischen Lagerbierbrauerei Hannover. (Eismaschinen nach neuestem System.)

Abends:

Rendez-vous in der Hildebrandtschen Weinstube, gr. Packhofstr. 32. (Weine aus der Hof-Weinhandlung von Joh. Frederich-Lüneburg.)

Dienstag, den 13. September.

Morgens 7—8 Uhr: Kaffee im Lister Turm.

Morgens 8 Uhr:

Besichtigung der chemischen Fabrik von E. DE HAEN in List. Imbiſs im Park.

Morgens 11½ Uhr:

Dritte Situng im groſsen Saale des Café Rabe. Erledigung der am 12. September zurückgebliebenen Vorträge, Referate und Diskussionen.

Original-Abhandlungen.

Harzbestimmung im Wachs.

(Mitteilung aus dem Laboratorium von Prof. J. J. POHL.)

In dem XCIV. Bande der *Sitzb. der Akad. der Wissensch.* II. Abt. Nov.-Heft Jahrg. 1886 haben M. v. SCHMIDT und F. ERBAN eine Arbeit über Harze publiziert[1], worin auch eine Beleganalyse, die von mir als Staatsprüfungselaborat ausgeführt wurde, vorkommt.

Da v. SCHMIDT meine Arbeit benutzte, ohne meinen Namen anzuführen, was ich bei der Bewilligung der Veröffentlichung meiner Arbeit als selbstverständlich voraussetzte, so sehe ich mich genötigt, diese Analyse unter meinem Namen zu publizieren, umsomehr, als sie von praktischem Belange ist, und in der genannten Publikation aus den gefundenen Resultaten nicht erschöpfende Schluſsfolgerungen gezogen wurden.

Die betr. Substanz wurde mir unter dem Namen „Fettgemenge“ übergeben. Der honigartige Geruch und die Farbe verrieten jedoch sogleich, daſs dieselbe Wachs enthalte. Die Substanz ergab die Säurezahl 52, die Verseifungszahl 1185, somit die Ätherzahl 66,5 und die Verhältniszahl der Ätherzahl zur Säurezahl 1,28.

Vergleicht man diese Zahlen mit jenen, die dem reinen Bienenwachs entsprechen (20, 95, 75, 37), so sieht man, daſs die Säure- und Verseifungszahl gehoben, die Äther- und Verhältniszahl dagegen gedrückt

---

[1] *Rep. anal. Chem.* 1887. 230.

erscheint. Zieht man alle diese Zahlen in Betracht, so können als Verfälschungen des fraglichen Wachses Stearinsäure (Stearin des Handels), Harz und Talg, entweder alle drei zusammen oder einer dieser Körper allein, vorhanden sein. Alle andern möglichen Verfälschungen des Wachses, wie z. B. Paraffin etc., sind ausgeschlossen.

Eine Glycerinbestimmung nach BENEDIKT und ZSIGMONDY verschaffte die Gewifsheit, dafs Talg oder überhaupt ein Neutralfett nicht die Verfälschung bilden könne. Nun blieben noch Stearinsäure und Harz zurück; da aber die Ätherzahl nicht so stark gedrückt erschien, als wenn Stearinsäure zugesetzt wäre (weil Stearinsäure keine Ätherzahl, Harz hingegen eine solche besitzt), so endigte dieses ganze Kalkul damit, dafs nur Harz die zugesetzte Substanz sein könne.

Jetzt erst wurden qualitative Reaktionen auf Harz (Kolophonium) vorgenommen, welche auch wirklich eintraten; doch ist unter allen Reaktionen auf Harz die mit Schwefelsäure am wenigsten deutlich; die beste ist die nach DONATH, da sie sehr scharf und charakteristisch ist (mit Salpetersäure kochen, erst Wasser, dann Ammonium zusetzen, blutrote Färbung). Ich habe die Reaktion, um dieselbe scharf zu erhalten, so durchgeführt, dafs ich das Wachs mit kaltem Alkohol behandelte, wobei sich nur wenig vom Wachs, jedoch das gesamte Harz löste, den Alkohol verjagte und mit dem harzreichen Rückstande die DONATHsche Probe ausführte.

Der Schmelzpunkt und die Dichte des Gemenges waren höher als beim reinen Wachs, doch konnte daraus kein weiterer Schlufs gezogen werden; es wurde dadurch blofs das Gefundene bestätigt.

Jetzt konnte dazu geschritten werden, die quantitative Zusammensetzung des Gemenges zu bestimmen. Als Grundlage hierzu wurden die obengenannten Zahlen verwendet, doch ist unter allen Zahlen die Säurezahl zur Berechnung die geeignetste, weil dieselbe die geringste Variation beim reinen Bienenwachs aufweist. (Das Kolophonium hat nach v. SCHMIDT die Säurezahl 146.)

Die prozentische Menge des Harzes (Kolophoniums) läfst sich leicht berechnen.

$$100 : H = (146-20) : (52-20)$$

$$H = \frac{3200}{126} = 25{,}4.$$

Es sind also nach dieser Berechnung 25,4 p. z. Kolophonium im Wachs vorhanden.

Eine mit demselben Gemenge ausgeführte direkte Harzbestimmung nach v. HÜBL und STADLER ergab einen Gehalt von 23,5 p. z. Harz.

Auch alle andern Berechnungsweisen wiesen auf die Zahl 25 Gew. p. z. hin, was auch der Fall war, indem 25 Teile Kolophonium und 75 Teile Bienenwachs zusammengeschmolzen wurden.

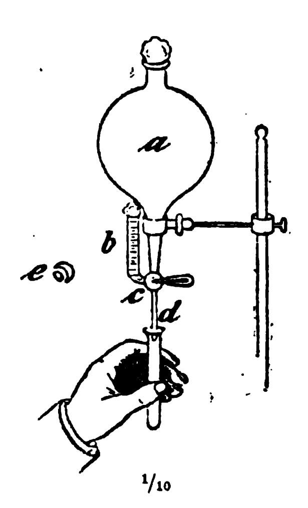
Wien, am 7. August 1887. FR. MAXIM. HORN.

Assistent a. d. k. k. techn. Hochschule Wien.

Apparat zum Einfüllen bestimmter Mengen bakteriologischen Nährmaterials.

Beim Umfüllen bakteriologischen Nährmaterials aus gröfseren Gefäfsen in Reagierröhren mittels einer Pipette läuft man oft Gefahr, eine oft recht beträchtliche Menge Mikroorganismen in das Nährmedium hineinzubekommen, und wenn auch das darauf folgende Sterilisieren des Nährsubstrates die Keime abtötet, so vermeidet man doch gern jedes unnötige Hineingeraten derselben; aufserdem ist das Überführen mit der Pipette ziemlich zeitraubend. Bei Anwendung einer Bürette zu dem genannten Zweck hat man die Unbequemlichkeit, entweder eine sehr grofse Bürette verwenden zu müssen, oder ist genötigt, eine Vorrichtung anzubringen, welche ein Nachfüllen erlaubt. Um derartige Übelstände umgehen zu können, benutze ich beistehend abgebildeten und unten in seinem Gebrauch sowie Bestandteilen näher beschriebenen Apparat, welcher es mir erlaubt, abgemessene Mengen Nährmaterial mit gröfster Schnelligkeit umfüllen zu können.

Der in allen Teilen aus Glas gefertigte Apparat besteht aus einem etwa einen Liter fassenden kugelförmigen Behälter *a*, in welchen durch die obere Öffnung die umzufüllende Nährsubstanz gegossen wird. Dieses Gefäfs verlängert sich nach unten, indem es in eine Röhre ausläuft. Am Ende dieser letzteren befindet sich ein mit einer rechtwinkeligen Bohrung — wie aus der Nebenzeichnung *e* ersichtlich ist — versehener Absperrhahn *c*, dessen Bohrweite etwa 4 mm beträgt. Seitlich an diesen Hahn ist ein in 10 ccm geteiltes, oben offenes Rohr, welches zum Abmessen der Flüssigkeit dient, derartig angeblasen, dafs die Röhre in einem leichten Bogen aufwärts geführt ist und parallel dem Reservoirgefäfs *a* steht. Um dieses Abmessen ermöglichen zu können, gibt man dem Hahn eine derartige Stellung, dafs *a* mit *b* kommuniziert. Es fliefst dann die Substanz aus dem Reservoir *a* in die kalibrierte Röhre *b*. Hat die Flüssigkeit in *b* die gewünschte Höhe erreicht, so läfst man vermittelst des Hahnes *b* mit *d* in Kommunikation treten, wodurch die Flüssigkeit aus der Abmefsröhre *b* durch die Abflufsröhre *d*, welche zu einer etwa 5 mm weiten Spitze ausgezogen ist, in das schon vorher unter *d* gehaltene Reagierrohr fliefst, während man den Wattepfropf des Reagierröhrchens in bekannter Weise zwischen den Fingern hält.



1/10

Ein Nachtropfen der Flüssigkeit vermeidet man dadurch, dafs man das Reagierrohr nach dem Abfliefsen des Nährmediums soweit neigt, dafs die Spitze der Abflufsröhre des Apparats die Innenwand des

Reagierrohres berührt, worauf man dem Hahn *c* eine weitere Drehung gibt, damit ein vollständiger Abschlufs stattfinde.

Da ein Hineinfallen von Mikroben aus der Luft während des Umfüllens in das Gefäfs *a*, sowie in die Röhre *b* des Apparats vermieden werden mufs, verschliefst man beide Öffnungen mit einem losen Wattebausch oder setzt Glaskäppchen darüber.

Berlin. H. TRESKOW.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Gleichzeitige Ermittelung von freier und gebundener schwefliger Säure, von E. HÖHN. Die Methode, die hauptsächlich zur Untersuchung der Kochlaugen der Sulfit-Cellulosefabrikation Anwendung finden soll, besteht in Titration mit Jodlösung und mit Alkali.

Je nachdem nur freie oder nur gebundene schweflige Säure oder endlich ein Gemenge von beiden vorhanden ist, verläuft die Reaktion beim Titrieren mit Jod nach einer der folgenden drei Gleichungen:

1. $SO_2 + 2H_2O + 2J = H_2SO_4 + 2HJ.$
2. $Na_2SO_3 + H_2O + 2J = Na_2SO_4 + 2HJ.$
3. $SO_3Ca + SO_2 + 3H_2O + 4J = CaSO_4 + H_2SO_4 = 4HJ.$

Hieraus ergibt sich, dafs in allen Fällen eine dem angewandten Jod äquivalente Menge Jodwasserstoffsäure entsteht; ist die schweflige Säure in freiem Zustande vorhanden gewesen, so ist auch die nach der Titration entstehende Schwefelsäure frei, anderseits ist die Schwefelsäure als Salz vorhanden, wenn vorher die schweflige Säure als Sulfit gegenwärtig war.

Bestimmt man nun nach dem Titrieren mit Jod die freien Säuren mit Alkali und bringt die aus der verbrauchten Jodmenge sich ergebende Menge Jodwasserstoffsäure in Abzug, so erhält man die freie Schwefelsäure und damit die vor der Titration mit Jod vorhanden gewesene freie schweflige Säure.

Verf. verfährt in der Weise, dafs er 20 ccm der Sulfitlösung in eine abgemessene, aber zur Zuendeführung der Reaktion nicht hinreichende Menge $^1/_{10}$-Jodlösung einlaufen läfst, wobei die Spitze der Bürette unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchen soll, und dann erst, nachdem die Hauptmenge der freien schwefligen Säure oxydiert ist, mit Jodlösung zu Ende titriert.

Hierauf versetzt man mit Methylorange und titriert mit Sodalösung. (*Papier-Ztg.* 1887. pag. 245. *Chem. Ind.* 1887. 277.)

Merkmale zur zolltechnischen Unterscheidung von Leinöl und Leinölfirnis, von FINKENER.

Leinöl sieht in einem etwa 15 mm weiten Reagensglase bei durchfallendem Lichte gelb, Leinölfirnis braun aus. Wird ein Tropfen des Öles auf einer Glasplatte mit dem Finger zu einer kreisförmigen Schicht von etwa 4 cm Durchmesser ausgebreitet, so fühlt sich das Leinöl nach 24 Stunden noch schlüpfrig an, wie zu Anfang, während der Firnis klebrig oder selbst fest geworden ist.

Schüttelt man 12 ccm des Öles mit 6 ccm einer Bleioxyd enthaltenden Glycerinlösung in einem Reagensglase kräftig durch und stellt das Glas dann etwa 3 Minuten in kochendes Wasser, so bildet der Firnis eine salbenartige Masse, das Leinöl dagegen 2 flüssige Schichten, von denen die untere wasserhell ist. Ein auch nur mit 25 p. z. Leinölfirnis vermischtes Leinöl läfst sich auf diese Weise von reinem Leinöl unterscheiden. Zur Herstellung der Bleilösung löst man 100 g kristallisiertes essigsaures Blei in 150 ccm destilliertem Wasser und 32 g wasserfreiem Glycerin. Die etwas trübe Lösung wird in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt. Zur Ausführung des Versuches werden 5 ccm dieser Lösung in einem Reagierglase mit 1 ccm 20prozentigem wässerigem Ammoniak vom spez. Gew. 0,925 vermischt und dann mit 12 ccm Öl geschüttelt.

Der sog. gebleichte Leinölfirnis hat eine weit hellere gelbe Färbung als das Leinöl, verhält sich aber sonst wie letzteres und nicht wie Leinölfirnis.

In dem Verhalten des Leinöls und des Leinölfirnisses gegen Lösungsmittel, Verseifungsmittel und Oxydationsmittel konnte ein leicht erkennbarer Unterschied nicht aufgefunden werden. Ebensowenig liefs sich der Firnis von dem Öle durch Reiben in der Handfläche unterscheiden. (*Mitteilungen a. d. kgl. Versuchsanstalten zu Berlin. Chem.-Ztg.* 1887. 905.)

Vakuum-Trockenapparat, von PAUL SCHOOP. Während viele Stoffe, namentlich organische, Erwärmen auf höhere Temperatur, z. B. 100°, nicht ohne Zersetzung vertragen, gibt es wieder andre, welche bei 100° beständig sind, aber die Feuchtigkeit nur äufserst langsam abgeben.

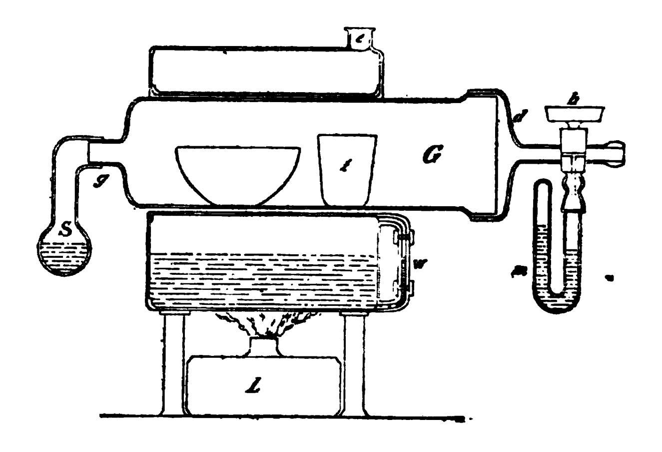
Sehr häufig wirken Sauerstoff oder Kohlensäure der Luft bei längerem Erwärmen auf das zu trocknende Material ein und verändern dasselbe. Es ist also ganz verständlich, warum der Arbeiter im organischen Gebiet der Chemie, manchmal auch der Analytiker, sich mit Vorliebe des Trocknens im Vakuum bedient. In der That ist dieses Trocknungsverfahren das sicherste, indem dasselbe alle Zufälle oben geschilderter Art ausschliefst. Ein unangenehmer Umstand haftet aber dem Vakuumtrocknen bis jetzt an, nämlich die oft sehr lange Zeitdauer, welche erforderlich ist, völlige Trocknis eines Körpers zu erzielen. Kristallisierte Oxalsäure verliert bei 100° getrocknet das Wasser in wenigen Stunden; unter dem Vakuum über Schwefelsäure dagegen dauert es ebensoviele Wochen, um denselben Erfolg zu er-

zielen. — Daſs das Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei höherer Temperatur die sicherste, schnellste und angenehmste Methode sei, war von vornherein anzunehmen, und es sind auch Apparate zu diesem Zweck von WALTER (*J. pr. Ch.* 1883) vorgeschlagen worden.

Verf. empfiehlt eine Vorrichtung, welche gestattet, bei beliebiger Temperatur und bei beliebigem Druck zu trocknen und welche überaus schnell und sicher ihren Zweck erfüllt.

Ein 50 mm weites böhmisches Glasrohr *G* ist an einem Ende ausgezogen und trägt vermittelst eines Glasschliffes *g* ein Schwefelsäuregefäſs *S*.

Das Rohr ist 150 mm lang und besitzt am andren Ende ebenfalls einen Schliff, auf welchen der Deckel *d*, mit Dreiweghahn *h* versehen, aufgesetzt wird. Am Dreiweghahn befindet sich das abgekürzte Manometer *m*; die zweite Öffnung führt zur Luftpumpe. Die ganze Röhre ruht in einem Erhitzungskasten, welcher aus Kupferblech gefertigt, mit einem Durchzugrohr von der Dicke des Exsikkators, mit Wasserstand *w* und Rückfluſsansatz *e* versehen ist. Je nach der gewünschten Temperatur gibt man Methylalkohol, Alkohol, Wasser, Amylalkohol u. dgl. in den Kasten.



Man füllt nun die Flasche *S* halb mit konzentrierter Schwefelsäure, setzt dieselbe an das Trockenrohr *G*, ferner schiebt man die zu trocknenden Stoffe im Tiegel *t* in das Rohr, setzt den Deckel auf und pumpt aus. Nachher wird der Hahn abgeschlossen und die Heizflüssigkeit zum Sieden gebracht. Nach 2 Stunden läſst man durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes Luft in den Apparat und kann die völlig getrocknete Substanz herausnehmen.

Es ist absichtlich das Schwefelsäuregefäſs an dem der Lufteinströmung entgegengesetzten Ende des Exsikkators angebracht, weil der unter den vorhandenen Umständen (100° und 200 mm Druck) noch im Apparate etwa befindliche Wasserdampf durch die einströmende Luft

in die Schwefelsäure getrieben wird. Sehr bequem ist eine am Dreiweghahn angebrachte Kapillare, welche von selbst zu heftiges Einströmen der Luft beim Öffnen des Hahnes hindert.

Da das Trocknen sicher erfolgt, so ist nur eine Wägung erforderlich. (*Ztschr. f. d. Chem. Ind.* 1887. **14.** 33.)

Über die quantitative Bestimmung des Rhodanwasserstoffes, von Klason. Rhodanwasserstoff und Salzsäure verhalten sich zum Silbersalz in ganz derselben Weise. Das Ausfallen des Rhodansilbers tritt unmittelbar vor der Vollständigkeit der Fällung ein, und der Endpunkt erscheint mit derselben Deutlichkeit wie mit Salzsäure. Man kann daher im voraus annehmen, daſs dieselben Bestimmungsmethoden, die für Salzsäure giltig sind, auch für den Rhodanwasserstoff angewendet werden können. Angestellte Versuche zeigten, daſs dies der Fall ist.

Die Titrierung der Salzsäure mit Silbersalz und neutralem Kaliumchromat als Indikator ist zu wohlbekannt, um hier näher erwähnt zu werden. Sie setzt bekanntlich voraus, daſs die Lösungen neutral sind oder doch nur eine Spur Alkalikarbonat (nicht Bikarbonat) im Überschuſs enthalten.

Um diese Titriermethode auf Rhodanverbindungen zu prüfen, wurde das im Handel vorkommende Rhodanammonium 2mal aus Alkohol umkristallisiert und nachher im Vakuum getrocknet. 11,184 g davon wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 l verdünnt. 20 ccm entsprechen somit 29,42 ccm $^1/_{10}$ Normallösung. 20 ccm davon wurden mit $^1/_{10}$ Silberlösung titriert, von der 29,5 bis 29,6 ccm verbraucht wurden. Als Kontrollversuch wurden 20 ccm der Rhodanlösung mit 29,45 ccm Silberlösung versetzt. Im Filtrat wurde deutliche Trübung sowohl mit Silber- wie mit Rhodanlösung erhalten.

Gleicherweise wurden 7,6 g Rhodanammonium in Wasser gelöst und die Lösung zu 1 l verdünnt, somit $^1/_{10}$ Normallösung erhalten. 50 ccm davon wurden mit 50,1—50,2 ccm Silberlösung titriert. (Bei sehr groſser Verdünnung ist der Verbrauch an Silber etwas gröſser.) 20 ccm $^1/_{10}$ normaler Rhodanammoniumlösung wurden zu 1 l verdünnt. Diese Lösung verbrauchte 20,9 ccm Silberlösung. Man kann somit ebenso genau nach Mohrs Methode Rhodanwasserstoff wie Salzsäure bestimmen.

Volhard hat bekanntlich die Titrierung des Silbers durch Rhodanammonium eingeführt. Man gewinnt hierdurch den Vorteil, daſs dieses Metall in saurer Lösung bestimmt werden kann. Umgekehrt ist anzunehmen, daſs Rhodanwasserstoff nach dieser Methode mit derselben Genauigkeit wie das Silber bestimmt werden kann. Direkte Versuche in dieser Richtung hat aber Volhard nicht angestellt.

Die Urteile über die Genauigkeit der Methode von Volhard sind verschieden; er selbst gibt an[1], daſs sie „an Genauigkeit und Zuverlässigkeit keiner andren Methode der Silberbestimmung nachsteht“ und

[1] *Ann. Chem.* 190. 49.

„dafs sie selbst den Anforderungen, die man an Methoden für Atomgewichtsbestimmungen stellt, genügen dürfte.“ In Mohrs *Handbuch der Titriermethoden* steht dagegen: „Ich finde die Erscheinung des Endes nicht deutlich genug, und dafs für gleiche Mengen Silberlösung sehr ungleiche Mengen Rhodanlösung verbraucht werden, je nach der Verdünnung und Säureüberschufs, so dafs unter Umständen doppelt so grofse Zahlen hervorgingen.“

Um die Richtigkeit des einen oder des andren Ausspruches zu prüfen, wurden einige Versuche angestellt über die Bestimmung des Rhodanwasserstoffs nach Volhards Methode.

20 ccm von der erst erwähnten Rhodanammoniumlösung (= 29,42 ccm $^1/_{10}$ normale Lösung) wurden mit resp. 10 und 30 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, danach mit 32 ccm $^1/_{10}$ Silberlösung. Nach dem Umschütteln wurden 5 ccm einer gesättigten Eisenalaunlösung zugesetzt, worauf mit $^1/_{100}$ normaler Rhodanammoniumlösung zurücktitriert wurde bis Färbung eintrat. Die Endreaktion ist aufserordentlich scharf, da 2—3 Tropfen einer $^1/_{100}$ normalen Lösung dieselbe deutlich hervorbringen. Der Silberverbranch variierte zwischen 29,3 und 29,4 ccm. Wurden 20 ccm der Rhodanlösung zu 1 l verdünnt, so blieb das Resultat dasselbe. Das Verhältnis zwischen Rhodanwasserstoff und Silber ist somit konstant, auch wenn Konzentration und die Menge der anwesenden Säuren variieren. Diese Titriermethode gibt daher wenigstens ebenso genaue Resultate wie die Bestimmung nach Mohr.

Die erwähnten Methoden sind aber von wenig praktischer Bedeutung für die Bestimmung des Rhodanwasserstoffs, weil keine Salzsäure dabei anwesend sein darf.

Auf die leichte Oxydation des Rhodanwasserstoffs mittels Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Cyanwasserstoff und Schwefelsäure kann ebenfalls die Bestimmung des Rhodanwasserstoffs gegründet werden. Diese Methode hat eine viel gröfsere Tragweite als die vorige, da anwesende Salzsäure hier keinen Einflufs auf das Resultat ausübt. Volhard hat sogar in Vorschlag gebracht, den Oxydationswert des Permanganats durch eine sehr verdünnte Lösung von Rhodanammonium festzustellen. „Die Resultate der Titrestellung stimmen bei wiederholten Versuchen bis auf $^1/_{10}$ eines Kubikzentimeters überein.“

Man braucht hier nicht wie bei der Oxydation von Oxalsäure die Lösung zuerst zu erwärmen, sondern die Reaktion tritt ein bei gewöhnlicher Temperatur und am besten in salzsaurer Lösung. Der Endpunkt ist ebenso scharf wie bei der Oxydation von Oxalsäure. Man sollte somit glauben, dafs Rhodanwasserstoff sich sehr scharf nach dieser Methode bestimmen liefse. Angestellte Versuche zeigen aber, dafs dem nicht so ist. Man erhält die Menge des Rhodanwasserstoffs nach dieser Methode zu niedrig und um so niedriger, je verdünnter die Lösung ist.

Der Oxydationswert des Permanganats war durch völlig reine Oxalsäure festgestellt. 1 g Oxalsäure = 88,988 ccm Chamäleon. 20 ccm $^1/_{10}$ normale Rhodanlösung wurden mit Salzsäure versetzt. Es wurden 65,6 ccm Chamäleonlösung verbraucht; berechnet 66,6 ccm. 20 ccm $^1/_{10}$ normale Rhodanlösung wurden zu etwa 1 l verdünnt. Bei der Oxy-

dation wurden nur 62,2 ccm Chamäleon verbraucht. Im ersten Fall fand man die Menge des Rhodanwasserstoffs um $1^1/_2$ p. z., im letzteren um $6^1/_2$ p. z. zu niedrig. In sehr verdünnten Lösungen wird somit Rhodanwasserstoff nicht vollständig zu Cyanwasserstoff und Schwefelsäure oxydiert.

Rhodanwasserstoff läßt sich mit übermangansaurem Kali in saurer Lösung ziemlich genau bestimmen für den Fall, daſs die Konzentration nicht geringer ist als $^1/_{10}$ normal. In diesem Fall ist das Resultat um $1^1/_2$ p. z. von der wirklich vorhandenen Rhodanwasserstoffsäure zu niedrig; bei dieser Konzentration kann man eine solche Korrektion einführen. (*Journ. f. pr. Chem.* 1887. **36.** 74.)

Über die Nachweisung von Stickstoffverbindungen in selenhaltiger Schwefelsäure, von G. Lunge. Beim Nachweis der Sal petersäure ist die Gegenwart von seleniger Säure wohl zu berücksichtigen.

Selenhaltige Schwefelsäure gibt nämlich folgende Reaktionen. Beim Zusatz einer Lösung von Diphenylamin in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure entstand zunächst keine Färbung. Wenn man aber auf das Säuregemisch etwas Wasser schichtete, so entstand genau dieselbe kornblumenblaue Färbung wie bei einer Stickstoffsäuren enthaltenden Schwefelsäure (auch diese gibt die Reaktion erst bei Zusatz von Wasser).

Mit Eisenvitriollösung überschichtet, entsteht bei selenhaltiger Schwefelsäure zunächst dieselbe Erscheinung wie bei Anwesenheit von Stickstoffsäuren, nämlich ein braungelber oder gelbroter Ring an der Berührungsstelle. Dieser verschwindet aber beim Erwärmen nicht, sondern wird dadurch oder auch schon bei längerem Stehen dunkler und erfüllt bald die ganze Flüssigkeit mit rotem, reduziertem Selen. Diese zur Nachweisung von Selen ja schon längst angewendete Reaktion fällt besonders schön aus, wenn man statt Eisenvitriol das diesem auch in andrer Beziehung als Reagens oft vorzuziehende Eisenchlorür anwendet; dann bringt nämlich das in der grünen Lösung äuſserst fein verteilte rote Selen die Täuschung einer Fluoreszenz hervor.

Es ist also klar, daſs man bei Gegenwart von seleniger Säure weder mit Diphenylamin noch mit Eisenoxydulsalz auf Stickstoffsäuren reagieren kann. Auch auf die Indigoreaktion kann man sich nicht verlassen, da die Selensäure den Indigo reduziert, und man daher, um etwa vorhandene Selensäure zu zerstören, vorher mit etwas Salzsäure versetzen müſste, wobei Spuren von Stickstoffsäuren ebenfalls zerstört werden würden.

Es ist daher erforderlich, bei Gegenwart von Selen zum Nachweis von Salpetersäure Brucin anzuwenden. (*Ber. d. D. chem. Gesellsch.* 1887. 2031.)

2. Nahrungs- und Genuſsmittel.

Über einige Fehlerquellen in der Bestimmung von Butterfett und Margarin, von Otto Schweissinger. Verf. macht auf eine

Fehlerquelle aufmerksam, welche bei der REICHERT-MEISSLschen Methode zur Bestimmung von Kunstbutter vorliegt, indem aus dem Alkohol kleine Mengen von Säuren gebildet werden. Es ist bekannt, daſs beim Kochen von Äthylalkohol mit Kalilauge sich geringe Mengen von Aldehyd und auch Essigsäure bilden können; es ist ferner bekannt, daſs selbst in den besten Handelssorten von sogenanntem Spiritus rectificatissimus, sowie sogar von absolutem Alkohol sich geringe Mengen dieser Körper schon gebildet finden. Es wurde, um festzustellen wie groſs der aus dem Alkohol stammende Fehler sein könne, genau die Menge (100 ccm) 70prozentiger Weingeist, welche die Methode von REICHERT-MEISSL vorschreibt, mit 2,5 g Ätzkali auf dem Wasserbade eingedampft. Der zu obigen Versuchen benutzte Alkohol ergab hierbei die Zahl = 0,66.

Derselbe Versuch wurde nun noch mit zwei andern guten Alkoholsorten gemacht und zwar immer in der Weise, daſs mit dem auf 70 p. z. verdünnten Alkohol operiert wurde.

1. Bester Spiritus verbrauchte für sich allein zur Sättigung der freien Säure in 100 ccm = 0,40 Zehntelnormalnatronlauge.

2. Derselbe Spiritus mit 2,5 g Ätzkali in 30 Minuten verdunstet und mit Schwefelsäure destilliert, verbraucht 1,00 ccm.

3. Derselbe Spiritus mit 2,5 g Ätzkali in 45 Minuten verdunstet verbraucht 1,20 ccm.

4. Absoluter Alkohol für sich allein in 100 ccm = 0,40 ccm Zehntelnormallauge, berechnet auf 70 ccm = 0,28.

5. Derselbe Alkohol in 45 Minuten mit 2,5 g Ätzkali verdunstet verbraucht 1,30 ccm.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daſs ganz beträchtliche Fehler bei dieser Methode aus dem Alkohol allein herrühren; es werden diese Fehler auch eintreten bei völlig säurefreien Alkoholen, und es werden schlieſslich diese Fehler selbst aus ein und demselben Alkohol verschieden ausfallen je nach der Länge der Zeit, welche die Operation des Verseifens in Anspruch nahm.

Es wird daher von Wichtigkeit sein, den Fehler, der aus dem Alkohol stammen kann, durch einen Versuch von gleicher Dauer zu bestimmen. (*Pharm. Centralh.* 1887. 320—25.)

7. Agrikulturchemie.

Zur Analyse von Futterstoffen, von O. KASPAR. Gelegentlich einer Futtermehluntersuchung hat der Verf. verschiedene Methoden geprüft und miteinander verglichen. Er empfiehlt infolgedessen die REICHARDTsche Methode, nach welcher man bestimmt: Wasser, Fett, Asche, Zucker, Gummi, Stärke, Proteïnsubstanz, Cellulose. Man beginnt mit dem Austrocknen von 1—2 g Substanz (Wasser), behandelt letztere mit Äther (Fett), mit Alkohol (Zucker), dann mit Wasser (Gummi), nachher mit 5prozentiger Schwefelsäure und endlich mit 5prozentiger Natronlauge (Stärke); was nun übrig bleibt wird gut aus-

gewaschen, bei 100° C. getrocknet und als Cellulose in Rechnung gebracht. Aufserdem wird die Asche durch direktes Verbrennen und die Proteïnstoffe durch Glühen mit Natronkalk etc. bestimmt. Ein auf diese Weise untersuchtes Futtermehl bestand aus:

Wasser	Fett	Asche	Zucker	Gummi	Stärke	Proteïnsubstanz	Cellulose
13,25	4,38	4,72	3,40	7,28	32,60	23,45	10,33

Summa 99,41

Die Asche enthielt hauptsächlich Phosphor- und Schwefelsäure, Kalk, Kalisalze, dagegen wenig Chlor. (*Schweizer. Wochenschr. f. Pharm.* **25.** 161—62. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 827.)

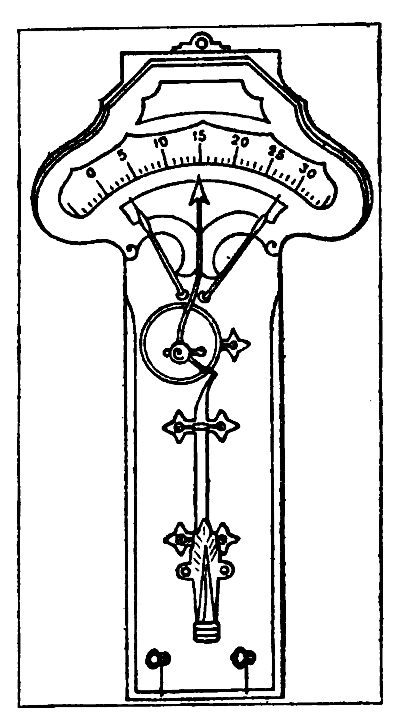
9. Physikalisches.

Hilfsvorrichtung für das Mikroskopieren bei Lampenlicht, von C. Troester. Jeder Mikroskopiker wird die Mängel der künstlichen Beleuchtung beim Arbeiten empfunden haben, trotzdem aber zuweilen genötigt gewesen sein, zum Lampenlicht seine Zuflucht zu nehmen. Dieses Licht unterscheidet sich von dem zur mikroskopischen Beobachtung angenehmsten, diffusen Tageslicht zumeist durch die Richtung der Strahlen, welche den Spiegel treffen. Diese sind nämlich nahezu parallel, und daher treten im mikroskopischen Bilde sehr störende Interferenzerscheinungen auf. Um diese Fehler zu beseitigen, bedient sich Verf. einer Platte von schwach blaugefärbtem Glase, welche auf einer Seite matt geschliffen und in die Öffnung des Mikroskoptisches eingesetzt wird, so dafs der Spiegel bezw. Kondensor auf der mattgeschliffenen Fläche ein Bild der Lichtflamme erzeugt. Der Erfolg ist sehr befriedigend, besonders bei schwachen und mittleren Vergröfserungen. Bei Anwendung der schwächsten Systeme ist natürlich Sorge zu tragen, dafs nicht aufser dem Bilde des Objektes ein störendes Bild der mattgeschliffenen Glasplatte auftrittt. (*Ztschr. f. Instrumentenk. Industr.-Bl.* 1887. 223.)

Kleine Mitteilungen.

Über Schutz gegen Malaria in Fieberländern, von Tommasi-Crudeli. Verf. will im Arsenik ein Schutzmittel gegen Malaria gefunden haben. Er verabreicht dasselbe in Form mehrerer 6wöchentlichen Kuren mit 14tägigen Unterbrechungen. Schwere Malaria soll bei den so Behandelten nicht vorkommen, nur relativ leichte Fälle, die mit mäfsigen Chinindosen heilbar sind. Auch dann, wenn die Kur in Italien gemacht würde, erscheint sie bei Übersiedelung in tropische Gegenden wirksam. Nach T. ist sie in den toskanischen Marennen und an vielen Malariaorten Apuliens, Kalabriens und Siziliens bereits „populär“ geworden und wird auch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika da und dort geübt. Leslie, welcher 2 Jahre lang im Kongostaat als Gouvernementsarzt thätig war, will gute

Resultate erzielt haben; ebenso ist sie für die zum Entsatz Emin-Paschas ausgerüstete Stanleysche Expedition in Aussicht genommen worden. Dagegen ist es T. nicht gelungen, sie durch die italienischen Militärärzte in Massauah in Ausübung zu bringen, welche sie in warmen Ländern für gefährlich halten. (*Atti della Reale Accademia dei Lincei*. 1887. Vol. III. 1° Sem. 250. *Naturf.* 1887. 277.)



Neues Metallthermometer. Im *Scientific American Supplement.* 1887. 9291. ist nebenstehend abgebildetes Thermometer beschrieben, dessen Einrichtung auf demselben Prinzip beruht, wie die der Manometer. Es besteht im wesentlichen aus einer Röhre von sehr dünnem, hart gehämmertem Kupfer, welche spiralförmig gewunden und mit Mohnöl gefüllt ist. Die durch die Temperaturschwankungen hervorgerufene Volumenveränderung des Öles bewirkt ein Auf- bezw. Einrollen der Spirale. Die letztere ist mit ihrem einen Ende befestigt; die Bewegungen des andren werden durch ein Hebelwerk auf einen Zeiger, welcher sich über einem Zifferblatt bewegt, übertragen. Das Thermometer läfst sich leicht durch Anbringung von Kontaktstellen und Verbindung derselben mit einem Läutewerk in einen elektrischen Temperaturanzeiger verwandeln. Benutzt man zur Herstellung des Kontaktes Nadeln, welche vom Zeiger auf dem Zifferblatte verschoben werden, so dienen dieselben zugleich zur Anzeige des Maximums der Temperatur. (Vgl. *Dingl. pol. Journ.* 1884. **254.** 158 und das. C. Francke. 1886. **262.** 217. 519.) (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **265.** 94.)

Der Einflufs des Regens auf den Gerbstoffgehalt der Eichenrinde, von F. Gantter. Der schädliche Einflufs des Regens auf die Brauchbarkeit der Eichenrinde wird immer noch nicht genügend gewürdigt, und hielt der Verf. es deshalb für angezeigt, eine gröfsere Reihe von Versuchen anzustellen, welche den Gerbstoffverlust in überzeugendster Weise klarstellen. Es ergibt sich aus den mitgeteilten Zahlen nicht nur der grofse Schaden überhaupt, welcher durch Regen veranlafst werden kann, sondern es geht daraus auch hervor, dafs der Gerbstoffverlust bei wertvolleren Rinden gröfser ist als bei den geringeren. (*Gewerbblt. a. Württ.* 1887. 276.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 35. VII. Jahrgang. 3. September 1887.

Vereinsnachrichten.

Zur Aufnahme in den Verein analytischer Chemiker haben sich gemeldet:

Herr Dr. C. Gerstner, Vorsteher des Laboratoriums I. Friedr. Krupp, Essen a. R.
„ „ Böckmann, Wyhlen.
„ „ Max Ripper, techn. Hilfsarbeiter im Schmittschen Laboratorium, Wiesbaden.
„ W. Steffen, apr. Apotheker, Chemiker zu Homburg v. d. H.

Original-Abhandlungen.

Milch-Untersuchungen.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von Dr. R. Frühling und Dr. Julius Schulz in Braunschweig.

Die in hiesiger Stadt seit längeren Jahren durch den Landwirt Herrn Fr. Dreves unterhaltene Kindermilch-Station steht unter besonderer Aufsicht des hiesigen „ärztlichen Vereins“ und wird durch den Hoftierarzt H. Lies und in chemischer Beziehung durch das obenbenannte Laboratorium kontrolliert.

Die letztere Kontrolle erstreckt sich auf jeweilige Begutachtung der anzukaufenden Futtermittel, sowie auf regelmäfsige Untersuchung

der auf der Station erzeugten Milch, und es wird in dieser Beziehung in jedem Monat je eine vollständige Analyse der Sammelmilch, und zwar der Morgen- und Abendmilch, vorgenommen. Um bezüglich der Zusammensetzung der Milch allezeit thunlichst gleichartige Verhältnisse einzuhalten, wird unter gänzlichem Ausschlufs von frischem Grünfutter nur trocken gefüttert, — es soll keineswegs eine besonders reiche oder fette, sondern wenn möglich eine das ganze Jahr hindurch gleichmäfsig zusammengesetzte Milch erzielt werden.

Die Station enthält fortwährend 16 bis 18 Stück Kühe, welche, frischmilchend aufgestellt, im Durchschnitt je 5 Monate lang im Kindermilchstalle verbleiben, dann aber entfernt werden und in einen andren Stall übergehen, um demnächst als Fettvieh verkauft zu werden.

Die Futterration beträgt für 1000 Pfd. Lebendgewicht und pro Tag:

4 Pfd. Haferschrot, 5 Pfd. Roggenkleie, 6 Pfd. Weizenkleie, 15 Pfd. Kleeheu und dazu Haferstroh nach Belieben; — getränkt werden die Tiere mit dem sehr reinen Wasser der hiesigen Wasserleitung, welche mehrfach filtriertes Flufswasser liefert. —

Im Gesamtdurchschnitt werden von jeder Kuh täglich 12,5 l Kindermilch erzielt, welche zum Preise von 30 Pfg. für das Liter ohne Verbleib wesentlicher Reste Abnahme findet. Jeder Abnehmer erhält das von ihm gewünschte Quantum in verschlossenen, für jeden Abnehmer doppelt vorhandenen Blechgefäfsen morgens und abends gegen eine besondere Vergütung ins Haus gebracht. —

Die Ergebnisse der Milch-Untersuchungen im Jahre 1886 finden sich in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Methoden der Untersuchung.

Die Bestimmung der Trockensubstanz resp. des Wassergehaltes geschieht durch Eindampfen einer kleinen Quantität Milch unter Zusatz von geglühtem staubfreien Quarzsande. Wir benutzen zu diesem Zwecke kleine (Meifsener) Porzellanschälchen mit spitzem Ausgufs, mit schwarz eingebrannten, laufenden Nummern versehen. Jedes Schälchen erhält einen kleinen Glasstab mit etwa 20 g grobkörnigem Sand, wird mit diesem Inhalt auf 40 g Gewicht eintariert und mittels einer Pipette mit 5—6 ccm Milch versehen. Eine rasche Wägung stellt das Gewicht derselben fest, sodann erfolgt auf einem flott wirkenden Wasserbade unter oft wiederholtem Umrühren das Abdampfen, bis der Inhalt trocken, gleichmäfsig krümelig und ohne Zusammenhang geworden. Spritzt man nun über die sorgfältig eingeebnete Oberfläche des Sandes einige fein zerteilte Tropfen Wasser, so entsteht beim Wiederverdunsten desselben eine ganz durchlässige, aber doch so haltbare und zusammenhängende Decke, dafs demnächst nach völligem Trocknen die ganze Masse zusammenhaftet und bei gröfster Lockerheit doch kein Sandkörnchen lose bleibt. Man trocknet bei 100° C. im Luftbade vollständig, läfst im Exsikkator erkalten und wägt. Das Mehrgewicht entspricht der Gesamt-Trockensubstanz, die zugleich den Wassergehalt ergibt.

Der getrocknete Inhalt dient sofort zur **Fettbestimmung** und wird zu diesem Zwecke ohne weitere Vorbereitung mit Petroleumäther

Milch-Analysen

für die Kindermilch-Station zu Braunschweig, ausgeführt im chemischen Laboratorium von Dr. R. Frühling und Dr. Julius Schulz in Braunschweig.

Abend-Milch.

1886. Monat:	Januar	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sepbr.	Oktbr.	Novbr.	Dezbr.	Mittel
Datum:	27.	26.	25.	5/5.	25.	21.	28.	6/9.	29.	29.	29.	28.	
Fett	3,43	3,36	2,92	3,02	2,61	3,01	2,70	3,30	2,53	2,98	3,33	2,76	3,00
Proteïnstoffe	3,37	4,18	4,31	4,18	4,09	3,80	3,71	3,50	3,59	3,73	4,36	4,70	3,96
Salze	0,70	0,70	0,77	0,69	0,69	0,71	0,73	0,72	0,74	0,73	0,72	0,71	0,72
Milchzucker	4,87	4,25	4,27	4,17	4,19	4,51	4,50	4,62	4,68	4,74	4,30	4,06	4,43
Wasser	87,63	87,51	87,73	87,94	88,42	87,97	88,36	87,86	88,46	87,82	87,29	87,77	87,89
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Sp. Gew. b. 17,5° C.	1,0325	1,0325	1,0325	1,0330	1,0315	1,0330	1,0325	1,0315	1,0325	1,0330	1,0325	1,0325	1,0325

Morgen-Milch.

1886. Monat:	Januar	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	August	Sepbr.	Oktbr.	Novbr.	Dezbr.	Mittel
Datum:	28.	27.	26.	6/5.	26.	22.	29.	7/9.	30.	30.	30.	29.	
Fett	3,03	3,35	3,07	2,79	2,67	2,81	2,62	2,90	2,60	3,00	2,70	2,57	2,84
Proteïnstoffe	3,57	4,05	4,14	4,11	4,29	3,64	3,36	3,42	3,63	3,73	4,34	4,80	3,92
Salze	0,68	0,69	0,79	0,69	0,70	0,71	0,72	0,71	0,73	0,73	0,73	0,71	0,72
Milchzucker	4,87	4,24	4,18	4,25	4,19	4,37	4,50	4,69	4,62	4,64	4,14	4,00	4,39
Wasser	87,85	87,67	87,82	88,16	88,15	88,47	88,80	88,28	88,42	87,90	88,09	87,92	88,13
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Sp. Gew. b. 17,5° C.	1,0330	1,0325	1,0320	1,0310	1,0305	1,0315	1,0315	1,0310	1,0310	1,0320	1,0315	1,0330	1,0307

übergossen. Nach 15 Minuten langem Stehen unter einer Glasglocke läſst man die nunmehrige Fettlösung ablaufen und ersetzt die Flüssigkeit durch eine neue Portion Äther. Vielfache Versuche haben fest-

gestellt, daſs eine achtmalige Erneuerung der Extraktionsflüssigkeit genügt, um die Substanz vollständig an Fett zu erschöpfen und bei richtiger Ausführung des ersten Eindampfens ist das Abgieſsen des Äthers ohne jeden Substanzverlust auszuführen. Man läſst den Äther in eine Porzellanschale abtropfen und, falls einige Sandkörnchen doch losgelöst und in die Schale gefallen sein sollten, bringt man dieselben ohne Beeinträchtigung der Bestimmung leicht wieder zu dem übrigen zurück.

Man bedarf für jedes Schälchen im ganzen etwa 100 ccm Petroläther. Die letzten Anteile desselben werden nach Beendigung der Extraktion durch ein einstündiges Erwärmen bei 100° C. im Trockenschranke entfernt; man wägt nach dem Erkalten abermals und erhält als Differenz gegen das vorher ermittelte Gewicht den Fettgehalt der Milch.

Die Bestimmung des Milchzuckers geschieht mittels Polarisation. 50 ccm Milch (von 17,5° C. Temp.) werden in ein 100 ccm-Kölbchen abgemessen, aufgekocht, nach dem Erkalten mit 10 ccm Bleiessig (spez. Gew. 1,2) versetzt, zur Marke mit Wasser aufgefüllt, gemischt und durch ein bedecktes Filter filtriert. Der gefundene Drehungsbetrag der klaren Lösung mit dem Faktor 0,3268 multipliziert, ergibt — für den Apparat Ventzke-Soleil-Scheibler und Beobachtung im 200 mm-Rohr — den Zuckergehalt derselben, welcher der stattgehabten Verdünnung halber zu verdoppeln und auf Gewichtsprozente der Milch umzurechnen ist.

Zur Ermittelung des Aschegehalts werden etwa 10 ccm Milch in ein kleines tariertes Platinaschälchen gebracht; eine sofortige Wägung ergibt die genaue Menge derselben. Man dampft auf dem Wasserbade ein, setzt das Trocknen im stark erwärmten Luftbade (bei 120° C.) fort, bis der Schaleninhalt dunkelbraun geworden, und verbrennt ihn dann unter Anwendung eines groſsen Brenners auf offener Flamme, was ohne Spritzen oder sonstigen Verlust unter reichlicher Ruſsausscheidung erfolgt. Nach 5 Minuten langem Erhitzen in schwach rotglühender Platinamuffel — welche zur Erzielung eines schwachen Luftzuges schräg gestellt wird — bleibt sodann eine reinweiſse, ganz lockere, ungeschmolzene Asche, deren Gewicht ermittelt wird.

Die Bestimmung des Stickstoffs, resp. der Gesamtmenge der Proteïnstoffe, geschah in den frühern Jahren mittels Verbrennung mit Natronkalk. Wir verwandten 25 ccm Milch und dampften unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure — um sofortige Gerinnung herbeizuführen und die Bildung der das Verdampfen behindernden Häutchen zu beseitigen — im Hofmeisterschen Glasschälchen zuerst auf dem Wasserbade, dann im Trockenschrank zur völligen Trockne. An Stelle der Verbrennungsmethode ist dann später die Kjeldahlsche Methode getreten, wobei die Milch direkt in den Zersetzungskolben pipettiert und im Luftbade zur Trockne eingedunstet wurde. Die anfängliche Behandlung des Rückstandes mit der konzentrierten Schwefelsäure ist sehr lästig, die demnächst erfolgende Zersetzung ziemlich langwierig, die Resultate waren völlig zufriedenstellend. Zur Umrechnung der für Stickstoff erhaltenen Zahlen auf Proteïnsubstanz diente der Faktor 6,25.

Nachdem wiederholt festgestellt war, dafs die so direkt gefundenen Zahlen mit denjenigen, welche man nach Abzug der Beträge für Wasser, Fett, Zucker und Asche von 100 erhielt, nahezu ganz übereinstimmten, so ist im letzten Jahre die Stickstoffbestimmung ganz unterlassen und die so berechnete Differenz als Betrag für „Proteïnstoffe“ in der Analyse (s. Tabelle) aufgeführt worden.

Die Ermittelung des spezifischen Gewichts der Milch geschah nach Abkühlung resp. Erwärmung derselben auf 17,5 ° C. mittels Aräometer.

Zu der Tabelle ist zu bemerken, dafs alle Zahlen Mittelwerte aus zwei gutstimmenden Analysen sind. —

Die auf diese Weise bei Trockenfütterung erzielte Milch und ihr Rahm ist völlig weifs; bei einem gelegentlich angestellten Versuch, einige abgesonderte Kühe auch mit frischem Grünfutter zu versehen, konnte sofort nach Gabe desselben das Eintreten einer gelblichen Färbung der Milch dieser Kühe und des Rahms konstatiert werden.

Die oben beschriebene Methode der Wasser- und Fettbestimmung wird seit Jahren auch bei der hierorts durch die Polizeibehörde ausgeübten Kontrolle der Marktmilch zur Anwendung gebracht.

Diese Kontrolle wird in der Weise gehandhabt, dafs an einem den Milchverkäufern vorher nicht bekannten Tage von den Milchwagen oder aus den Milchstuben durch Polizeibeamte in sachgemäfser Weise Proben (je 1/4 l) entnommen werden, welche, mit laufender Nummer, dem Namen und der Wohnung der Verkäufers, sowie des probeziehenden Beamten bezeichnet, in unserm Laboratorium zur Untersuchung gelangen. Die erforderlichen Flaschen stellt das Laboratorium und sendet sie abends zuvor rein und trocken an die betr. Polizeistation. — Es werden jedesmal 40 Proben genommen, welche sämtlich gegen 1/2 11 Uhr morgens im Laboratorium eingehen. Die zur Analyse benötigten 40 Porzellanschälchen sind zuvor fertiggestellt, mit Sand und Glasstäbchen versehen und auf 40 g Gewicht (oberflächlich) tariert. Unmittelbar vor dem Einwägen der Milch (mittels einer Pipette) erfolgt die genaue Tarierung. Sofort nach dem Abwägen der Milch erhalten die Schälchen (deren eingebrannte Nummern nur von 1—12 gehen) noch einige Tropfen alkoholischer Farbelösung (Anilinfarbe) und zwar derart, dafs der Inhalt des ersten Dutzend (Milch Nr. 1—12) rot, der des zweiten Dutzend (Milch Nr. 13—24) gelb, der des dritten Dutzend (Milch Nr. 25—36) grün gefärbt erscheint, während der Rest (Milch Nr. 37—40) ungefärbt bleibt. Auf diese Weise ist jeder Verwechselung aufs leichteste vorgebeugt. Durch Anwendung grofser Wasserbäder, deren Deckel Ausschnitte für 15 Schälchen besitzen, und eines Trockenschrankes, welcher die 40 Schälchen gleichzeitig aufzunehmen vermag, wird die Arbeit derart beschleunigt, dafs die sämtlichen Trockensubstanzbestimmungen nachmittags 5 Uhr beendet sind und sofort mit der oben beschriebenen Entfettung begonnen werden kann. Zu diesem Zwecke dient ein mit Zinkblech ausgeschlagener flacher Kasten, welcher sämtliche Schälchen aufnimmt, und dessen schwerer, mit Filzdichtung versehener Deckel ein Abdunsten des Petroläthers verhütet. Hier verbleiben die Schälchen,

mit Petroleumäther gefüllt, über Nacht; das letzte Abgiefsen, das Trocknen und Wägen erfolgt am andern Morgen. Während des ersten Abdampfens werden sämtliche Milchproben, nachdem sie durch Einstellen der Flaschen in einen grofsen, mit Wasser gefüllten Behälter event. zuvor auf Normaltemperatur gebracht worden sind, gespindelt. Am Mittag (also 24 Stunden nach Empfang) können die Untersuchungsresultate sämtlicher 40 Milchproben der Behörde übermittelt werden.

An Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung läfst somit dies Verfahren — wie man zugeben wird — wenig zu wünschen übrig.

Von einer direkten Bestrafung derjenigen, welche minderwertige Milch feilgehalten, sieht die Behörde einstweilen ab und beschränkt sich auf amtliche, öffentliche Bekanntmachung der Untersuchungsresultate.

Dieselbe erfolgt beispielsweise in nachstehender Form:

„In Überwachung des Milchhandels in hiesiger Stadt habe ich am 27. vor. und 1. d. Mts. bei den unten benannten hiesigen Kleinhändlern und von auswärts einführenden Produzenten Milchproben entnehmen und dieselben auf die Menge der darin enthaltenen Nährstoffe (Trockensubstanz) und auf ihren Fettgehalt untersuchen lassen.

Als Norm gilt, dafs der geringste zulässige Gehalt der Marktmilch (Durchschnittsmilch) an Trockensubstanz 11,1 p. z. und an Fettgehalt 2,2 p. z. beträgt.

Das Resultat der Untersuchungen wird nachstehend bekannt gemacht:

Vom 27. November.

Bezeichnung der Milchproben	Trocken-Substanz in Prozenten	Fett-Gehalt in Prozenten
Kruse, Frankfurterstr. 22	11,8	2,9
Becker, Kramerstr. 26	12,4	3,0
Lathusen, Herm., Rüningen	12,1	3,1
Kosack, Papenstieg 5	12,3	3,6
Wolters, daselbst 6	13,4	3,0
Peters, daselbst 11	9,7	1,3
u. s. w.		

Vom 1. Dezember.

Bezeichnung der Milchproben	Trocken-Substanz in Prozenten	Fett-Gehalt in Prozenten
Wellner, Sophienstr. 20	12,9	3,6
Willmer, Frankfurterstr. 87	13,0	3,6
Peters Wwe., Juliusstr 2	12,1	2,8
Keitel, Louisenstr. 1	13,5	4,0
Scheurer, Kannengiefserst. 30	12,0	2,8
Bewig, Eichthalstr. 26	11,2	1,8
u. s. w.		

Demnach haben die beste Milch:

Wolters, hierselbst, Papenstieg 6,
Schulz, „ Beckenwerperstr. 20 } (am 27. Nov. cr.)
und
Keitel, „ Louisenstr. 1 (am 1. Dezember cr.),

dagegen **schlechte Milch**:

PETERS,	hierselbst,	Wendenstr. 11	(am 27. Novbr. cr.)
OHLENDORF,	„	Wilhelmstr. 69	
KOCH,	„	Feldstr. 3	
GNADT,	„	Klint 18	(am 1. Dezbr. cr.)
BEWIG,	„	Eichthalstr. 26	
und			
EGGELING in Gliesmarode			

feilgehalten.

Braunschweig, den 6. Dezember 1886.

Herzogliche Polizei-Direktion.
ORTH."

(Von gleichzeitiger Mitteilung der Zahlen für die spezifischen Gewichte ist Abstand genommen.)

Diese Art und Weise einer öffentlichen Bloſsstellung der betr. Händler seitens der Behörde hat sich vollständig bewährt und für die mit „schlechter Milch" Betroffenen unter Umständen den Verlust der Kundschaft auf Wochen hinaus als empfindliche Strafe herbeigeführt.

Braunschweig, August 1887. R. FRÜHLING.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über die Reinigung des Schwefelwasserstoffs von Arsenwasserstoff, von OSCAR JACOBSEN. Wiederholt ist seit einer Reihe von Jahren auf den bedenklichen Fehler hingewiesen worden, welcher bei der Aufsuchung kleiner Mengen Arsen durch einen Arsenwasserstoffgehalt des Schwefelwasserstoffgases verursacht werden kann. Die Vorschläge, welche die Ausschlieſsung jenes Fehlers bezwecken, laufen meistens darauf hinaus, daſs an Stelle des althergebrachten, billigen und in seiner Anwendung besonders bequemen Schwefeleisens ein andres Sulfid für die Schwefelwasserstoffentwickelung benutzt werden soll. Nur v. D. PFORDTEN[1] hat ein Verfahren zur nachträglichen Reinigung des auf gewöhnliche Weise entwickelten Schwefelwasserstoffs von etwa beigemengtem Arsenwasserstoff angegeben. Er läſst das Gas über käufliches Schwefelkalium leiten, welches während der Operation auf einer zwischen 350 und 360° liegenden Temperatur erhalten werden muſs.

[1] *Ber. d. d. chem. Ges.* 17. 2897.



Gerichtliche Untersuchungen, welche sich auf eine im großen Maſsstabe vorgekommene Vergiftung von Brot mit arseniger Säure bezogen und wegen verschiedener Nebenumstände einen ganz auſsergewöhnlichen Umfang annahmen, wurden für den Verf. die fast zwingende Veranlassung, nach einem sicheren und möglichst einfachen Weg zur Desarsenierung des aus Schwefeleisen und gewöhnlicher Schwefelsäure entwickelten Schwefelwasserstoffs zu suchen.

Das Verfahren, welches als allen Anforderungen völlig entsprechend gefunden werden kann, gründet sich auf die längst bekannten Thatsachen, daſs Arsenwasserstoff und Jod sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit zu Arsenjodür und Jodwasserstoff umsetzen, während Schwefelwasserstoff auf festes oder in starker Jodwasserstoffsäure gelöstes Jod überhaupt nicht einwirkt.

Dasselbe besteht somit darin, daſs man das einigermaſsen trockene, rohe Schwefelwasserstoffgas über etwas festes Jod leitet, bevor es durch Wasser gewaschen wird.

2 bis 3 g Jod genügen vollständig, um einem selbst tagelang andauernden Strom des aus den gewöhnlichen arsenhaltigen Materialien entwickelten Schwefelwasserstoffs mit voller Sicherheit jede Spur von Arsenwasserstoff zu entziehen. Man verteilt das gröblich zerriebene, lufttrockene Jod schichtweise zwischen Glaswolle, mit welcher ein 30—40 cm langes, ziemlich enges Glasrohr locker gefüllt wird.

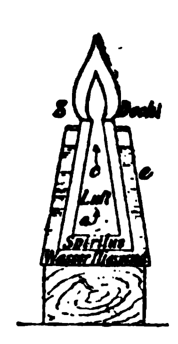
Um bei gerichtlichen Untersuchungen auch den nachträglichen Beweis dafür zu ermöglichen, daſs der angewandte Schwefelwasserstoff völlig arsenfrei war, schaltet man noch ein zweites, kürzeres, ebenfalls etwas Jod enthaltendes Rohr ein, welches nach der Benutzung zugeschmolzen und aufbewahrt wird.

Das Jod vollständig auszutrocknen empfiehlt sich nicht, da es für die beabsichtigte Reaktion nur förderlich ist, wenn sich die Jodpartikelchen während der Operation mit einer schwachen Schicht einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure überziehen.

Die kleine Menge mitgerissenen Joddampfes wird natürlich bei der Desarsenierung von Schwefelwasserstoff in dem Waschwasser als Jodwasserstoffsäure zurückgehalten. Handelt es sich etwa um die Reinigung von Wasserstoffgas, so läſst man dieses nach der Behandlung mit Jod noch über Glaswolle streichen, die mit konzentrierter Jodkaliumlösung benetzt ist, und wäscht schlieſslich mit Kalilauge. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 1887. 1999.)

Verbrennungsofen für Spiritus, von Paul Schoop. Derselbe bildet, wie der Querschnitt in 1/5 n. Gr. beistehender Figur zeigt, wesentlich ein mit Wasserkühlung versehenes, in die Länge gestrecktes Spiritusgebläse. Den Hauptbestandteil bildet der aus Messingblech gefertigte Untersatz des Apparates, welcher aus drei konzentrisch angeordneten langen Kammern besteht. Die innere Kammer *a*, welche keilförmige Gestalt hat und in einen nur 0,5 mm weiten Spalt ausläuft, ist der Luftbehälter, welcher durch ein Gebläse gespeist wird. Um diese Luftkammer befindet sich das Spiritusgefäſs, in welchem die

Dochte stecken, welche ungefähr 1 cm über den Spalt des Luftkastens herausragen müssen. Der Spiritusstand wird durch eine MARIOTTEsche Flasche konstant gehalten. Beim Versuch, einfach mit dieser Einrichtung auszukommen, zeigte sich, dafs der Spiritus durch die Wärmestrahlung bald ins Kochen kam, und zudem die Wandungen der Kammern sich warfen. Deshalb ist um das Spiritusgefäfs noch ein weiterer Mantel *c*, welcher durch fliefsendes Wasser gekühlt wird, angebracht worden. Das Gestell ist eines, wie es auch für Gasverbrennungsöfen angewendet wird, und es ist nur noch durch den Versuch diejenige Höhenlage des Untersatzes herauszufinden, bei welcher die Röhre am stärksten ins Glühen kommt. Steht einem Laboratorium Druckwasser zur Verfügung, so dafs also das Gebläse, welches natürlich einen besondern Treiber erfordert, in Wegfall kommen und durch ein Wasserstrahlgebläse ersetzt werden kann, dann ist mit diesem Ofen ebenso bequem zu arbeiten, wie mit einem Gasofen. Die zu erreichende Hitze übertrifft diejenige eines ERLENMEYERschen Verbrennungsofens, indem sehr schwer schmelzbare Glasröhren darin zum Schmelzen gebracht werden konnten. Bei ganz bequemer Arbeitsweise wurden täglich vier Graphitbestimmungen, welche bekanntlich wegen der Schwerverbrennlichkeit des Graphits etwas umständlich sind, ausgeführt. Dabei wurde ein Porzellanrohr von 12 mm innerem Durchmesser angewendet.



Die Hitze an den einzelnen Stellen der Röhre läfst sich durch mehr oder weniger starkes Herausziehen der betreffenden Dochte ebenso leicht regulieren als bei einem Gasofen. Der Preis des ganzen Apparates samt den Thondeckeln kam auf 56 Mark zu stehen, wobei das Gebläse nicht inbegriffen ist. (*Ztschr. f. d. Chem. Ind.* 1887. **14.** 33.)

Untersuchungen über Stickstoffgehalt und Ammoniakproduktion verschiedener Gaskohlen, von E. SCHILLING. Die Resultate der Arbeit sind kurz etwa folgende:

Der Stickstoffgehalt der untersuchten Gaskohlen schwankt zwischen 1 und 1,5 p. z., in der daraus erhaltenen Koke zwischen 1,2 und 1,4 p. z. Ausgenommen sind die Zusatzkohlen, welche in der Koke meist geringern Stickstoffgehalt aufweisen. Im allgemeinen nimmt der Stickstoffgehalt einer Kohle mit steigendem Sauerstoffgehalte ab.

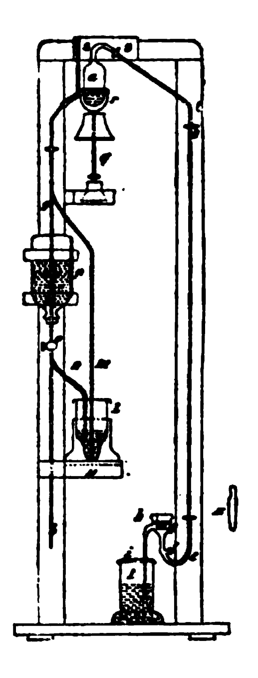
Die Ammoniakproduktion zeigte sich sehr verschieden, zwischen 0,094 und 0,284 k auf 100 k Kohle. Im allgemeinen steigt und fällt dieselbe mit dem Gesamt-Stickstoffgehalte der Kohle. Von 100 Tln. Stickstoff werden im günstigsten Falle 20 p. z., im Mittel nur 14 p. z. als Ammoniak gewonnen.

Der Zusatz von $2^1/_2$ p. z. Kalk zur Kohle beeinflufst die Produktion von Ammoniak sehr verschieden. Einige Sorten zeigten keine oder geringe Vermehrung, andre gaben bedeutende Erhöhung bis

84 p. z. Im Mittel werden aus 100 Tln. Stickstoff nur 15 p. z. als Ammoniak gewonnen, im günstigsten Falle auch nur 20 p. z. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **265.** 5. 218.)

Einfacher Apparat zur Destillation des Quecksilbers im Vakuum, von B. Nebel. B. Nebel hat neuerdings einen Apparat angegeben, welcher tadellos funktionieren soll.

Wie aus beistehender Figur ersichtlich, ist der Nebelsche Apparat derart angeordnet, daſs auf einem Gestelle aus Rahmenschenkeln der aus einem Stücke bestehende Glasapparat *m a c e g h* mittels 4 Messingklammern befestigt ist. Das 6,5 mm weite Rohr *m* endigt oben in ein weiteres Gefäſs *a*, das einen mittleren Durchmesser von 42 mm und eine Länge von 95 mm besitzt. Daran schlieſst sich das 6,5 mm weite Rohr *b c d* an, welches direkt über *a* in einem spitzen Winkel umgebogen ist. Zwischen *d* und *f* ist ein 1,3 mm weites Rohr angebracht, welches am unteren Ende die 15 mm weite Kugel, den 33 mm langen Schliff und das 30 mm lange Glasgefäſs *h* mit dem Ausfluſsrohre trägt. Das Gefäſs *p* ist eine gewöhnliche, umgestürzte Säureflasche, welche 7 k Quecksilber aufnehmen kann; sie wird von einem in Paraffin gekochten Kork abgeschlossen. Die Flasche ruht in zwei Holzringen, die sich in dem Schlitz *tt* so verschieben lassen, daſs das Ende der 5 mm weiten Röhre *n*, welche einen Glashahn *o* eingeschmolzen trägt, 20 bis 30 mm über dem unteren Ende der Röhre *m* eingestellt werden kann. Das Glasgefäſs *l*, welches eine Länge von 110 mm, einen oberen Durchmesser von 46 mm und einen unteren von 29 mm hat, sitzt in einem mit einem senkrechten Schlitz versehenen Holzgefäſs, welches in dem verstellbaren Brett *v* eingelassen ist. Der Schlitz gestattet, das Quecksilberniveau zu kontrollieren, sowie die Röhren *m* und *n* richtig einzustellen. Ebenso ist der Bunsenbrenner *q* in ein verschiebbares Brett eingelassen. Dem durch einen Holzring festgehaltenen Glas *k* wird durch einen kleinen Gummischlauch das destillierte Quecksilber zugeführt. Eine Lage Asbestpappe *ss* schützt das Holz vor dem Verkohlen durch das heiſse Glas. Den unteren Teil des Destillationsgefäſses *a* und die Einmündungsstelle des Rohres *m* in dasselbe umwickelt man mit feuchter Asbestpappe, welche sich gut an die Glaswandungen anlegt und zieht dann das Drahtnetz *r* darüber. Die Gefäſse *l*, *h* und *k* schützt man durch Holzdeckel gegen Staub. Das Glasrohr *u* paſst in Schliff *g*, es dient zur Befestigung des zur Luftpumpe führenden Schlauches. Die Höhendifferenz zwischen der Mitte vom Gefäſse *a* und dem unteren



Ende der Röhre *n* muſs gleich dem mittleren Barometerstande des betreffenden Ortes sein, hingegen hat die Röhre *d e* eine Länge von 850 mm.

Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so füllt man Flasche *p* mit Quecksilber, schlieſst Hahn *o* und stürzt die Flasche wieder um, so daſs sich nach Öffnen des Hahnes das Gefäſs *l* teilweise mit Quecksilber füllt. Man verbindet nun Schliff *g* mittels des Rohres *u* und eines Schlauches mit der Luftpumpe und evakuiert, wobei in das Gefäſs *h* etwas reines Quecksilber gegeben werden muſs, falls sich Schliff *g* nicht ganz dicht erweisen sollte. Es steigt das Quecksilber nun im Rohr *m*, tritt nach dem Destilliergefäſse *a* über und füllt dasselbe bis zur Hälfte, worauf man mit der Destillation beginnt. Ist die Kugel *f* mit destilliertem Quecksilber gefüllt, so läſst man die Luft langsam durch die Pumpe eintreten, worauf Rohr *u* entfernt werden kann. Rohr *d e f* wirkt nun als Barometer, doch ist der Querschnitt von *d e* so klein gewählt, daſs *c d e* als SPRENGELsche Quecksilberluftpumpe wirkt, somit das Destillationsgefäſs *a b c* während der Destillation stets luftleer gehalten wird. Kann der Apparat nicht so lange mit der Pumpe in Verbindung bleiben, bis Kugel *f* sich mit destilliertem Quecksilber gefüllt hat, so muſs man vor dem Auspumpen Rohr *f e* mit reinem Quecksilber füllen.

Der Apparat bedarf keiner weiteren Wartung; morgens zündet man die Flamme an, abends wird sie gelöscht. Ungefähr alle 2 Tage muſs die Flasche *p* wieder frisch mit Quecksilber gefüllt werden, was aber ohne jede Unterbrechung der Destillation bewerkstelligt wird. Die Gröſse der Flamme wählt man so, daſs das Quecksilber im Gefäſse *a* nicht ins Sieden kommt, aber doch seine Temperatur dem Siedepunkte möglichst nahe liegt. Die Erfahrung hat gezeigt, daſs, wenn das Destillationsgefäſs *a* beinahe ganz gefüllt ist, das Quecksilber bei gleicher Flammengröſse leichter zum Sieden kommt als wenn es nur den halben Raum einnimmt. Der Apparat liefert, in den angegebenen Verhältnissen ausgeführt, bei mittlerer Flammengröſse 500 bis 600 g destilliertes Quecksilber in der Stunde. Um übrigens das Destillat in möglichster Reinheit zu erhalten, ist es ratsam, das Quecksilber vor der Destillation in bekannter Weise mit konzentrierter Schwefelsäure zu reinigen.

Um das mit Geräusch verbundene Stoſsen, welches übrigens keinen Schaden verursacht, beim Aufsteigen der Luft durch Rohr *n o* nach Gefäſs *p* zu vermeiden, kann durch den Kork ein zweites, engeres Rohr geführt werden, dessen oberes Ende bis unter den oberen Boden von *p* reicht, während das andre in Gefäſs *l* mündet. Die Röhre *n* kann dann bis auf den Boden des Gefäſses *l* geführt werden.

Soll der Apparat zum Zwecke der Reinigung auseinander genommen werden, so neigt man das Gestell langsam nach links. Es flieſst das Quecksilber dann aus den Gefäſsen *m* und *h*.

Schlieſslich macht NEBEL noch auf elektrische Entladungen aufmerksam, die mit grünem Lichte zeitweise in dem Rohre *b c d* auftreten und namentlich im Dunkeln gut zu beobachten sind. Er führt

dieselben auf eine an den Glaswänden stattfindende Reibung kleiner Quecksilberkügelchen zurück. (*Dingl. pol. Journ.* 1887. **265**. 3. 186.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Die Anwendung des Refraktometers in der Bieranalyse, von SCHWARZ. Nach den Vorschlägen von SKALWEIT[1] und mit teilweiser Benutzung der von letzterem ermittelten Ergebnisse entwickelt SCHWARZ in Graz eine Methode zur Bieranalyse, welche der Hauptsache nach auf folgenden Gesichtspunkten beruht.

Das spezifische Gewicht eines Bieres setzt sich bekanntlich aus einer positiven Gröfse (Extrakt) und einer negativen Gröfse (Alkohol) zusammen, d. h. Extrakt in Wasser gelöst erhöht, Alkohol vermindert das spez. Gew. gegenüber dem des Wassers. 1 p. z. Extrakt erhöht im Durchschnitte das spez. Gew. von 1 auf 1,00395, d. i. eine Differenz von 0,00395.

1 p. z. Alkohol erniedrigt dagegen das spez. Gew. (in der unteren Grenze) zwischen 2 und 4 p. z., im Durchschnitte um 0,00161. Das Bier zeige z. B. infolge der Addition den positiven Extrakt und die negative Alkoholgröfse das spez. Gew. 1,02122, natürlich bei konstanter Temperatur von 15° C. genommen oder eine Differenz von 0,02122.

Um Bruchrechnungen zu ersparen, wurden diese Hunderttausendstel als ganze Zahlen gesetzt.

I. Die Gleichung lautet alsdann: $393 \times x - 161\ y = 2122$ (a).

Bei der Beobachtung im Refraktometer entspricht ein Gehalt von 1 p. z. Extrakt einer Erhöhung der Refraktion um 0,00150, ein Gehalt von 1 p. z. Alkohol einer weiteren Erhöhung um 0,00062[2]. Wenn der Alkohol auch weniger wirkt, so addiert sich doch seine Wirkung zu der des Extraktes, anstatt dafs bei dem spez. Gew. der Alkohol die Wirkung des Extraktes vermindert.

x p. z. Extrakt, y p. z. Alkohol, die Differenz des Bieres gefunden als a.

Man erhält so die Gleichung II:

$$150\ x + 62\ y = 1250\ \text{(b)}.$$

Mit diesen beiden Gleichungen ist die Ermittelung beider Prozentmengen nun sehr einfach.

Indem man Gleichung II in allen ihren Gliedern mit 161 multiplizert und mit 62 dividiert, verwandelt man sie nun in

$$389{,}5\ x + 161\ y = 3246, \text{ addiert man Gleichung I}$$
$$393{,}0\ x - 161\ y = 2122, \text{ so erhält man}$$
$$782{,}5\ x = 5368,$$
$$\frac{5368}{782{,}5} = 6{,}86 \text{ p. z. Extrakt.}$$

[1] *Rep. anal. Chem.* 1884. 321 und *Rep. anal. Chem.* 1885. 17.

[2] J. SKALWEIT, Die Anwendung des Refraktometers in der Bieranalyse. *Rep. anal. Chem.* 1884. 322. Tabelle 1.

y stellt sich auf 3,56 p. z. Alkohol nach beiden Gleichungen. Wenn man das spez. Gew. des Extraktes von dem des Bieres abzieht, so erhält man das spez. Gew. des Alkohols im Biere = 0,9947 = 3 p. z., etwas weniger als nach obiger Rechnung. Bei der direkten Extraktbestimmung durch Destillation wurde ein Extraktgehalt von 4,12 p. z. gefunden.

+ 6 ist die Differenz der Refraktion mit der des reinen Wassers, ebenfalls in Zehntausendsteln ausgedrückt.

Die ursprüngliche Würze enthält demnach 7,13 + 7,68 = 14,81 p. z. Extrakt. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1887. 973.)

Kleine Mitteilungen.

Elektrische Störungen als Vorboten der Erdbeben, von P. Serpieri. Es ist schon wiederholt in Italien die Beobachtung gemacht worden, daſs kurz vor oder nach dem Auftreten von Erdbeben auf den Telegraphenleitungen plötzliche und heftige Störungen stattfinden, indem die Nadel des Galvanometers auf einmal aus ihrer bisherigen Lage springt und unter allmählich abnehmenden Schwankungen erst geraume Zeit nachher zur Ruhe kommt.

P. Serpieri hat auf Grund derartiger Beobachtungen schon im Jahre 1873 den Vorschlag gemacht, daſs beim Bemerken solcher ungewöhnlichen Bewegungen der Nadel der dienstthuende Beamte sofort an die entfernteren Stationen das Wort „Erdbeben“ mehreremale telegraphieren soll, selbst wenn ein einlaufendes oder abgehendes Telegramm dadurch unterbrochen werden müſste. Infolge dieser Aufforderung wurde auch eine Reihe von Fällen bekannt, wo bei Erdbeben die bisher ruhig auf 0 stehende Nadel des Galvanometers sich plötzlich zu bewegen begann und kürzere oder längere Zeit auf 10—14° zeigte, dabei durch die Richtung der Abweichung stets einen negativen Erdstrom andeutend, d. h. einen Strom von entgegengesetzter Richtung wie derjenige, der auf der betreffenden Station beim Telegraphieren vom positiven Pol ausgeht. Je nach der Lage der Station zum Zentrum des Erdbebens trat diese Erscheinung früher oder später als die Erschütterung des Bodens auf. So bemerkte der Telegraphenbeamte zu Urbino am 9. August 1879 um 3h 15m pm., daſs die Nadel um 5° infolge eines negativen Stromes aus ihrer Ruhelage abwich. Von dieser Erscheinung betroffen, sah er nach, ob es sich um einen gewöhnlichen, von irgend einer Station der betreffenden Linie ausgehenden Strom handle, fand aber, daſs sie alle schwiegen. Einige Zeit später, um 3h 40m pm., trat ein Erdbeben auf in der Richtung SO—NW, welches auch in Cagli und Gubbio verspürt wurde. Diesen Beobachtungen lassen sich ganz ähnliche anschlieſsen, die schon früher mit gewöhnlichen, frei aufgehängten Magnetnadeln gemacht wurden.

Kreil, der viele Fälle zusammengestellt hat, wo magnetische Störungen mit Erdbeben zusammenfielen, hält den Zusammenhang beider Erscheinungen für sehr wahrscheinlich. So beobachtete Lamont am 18. April 1842, 10h 9m am., als er zufällig beim Deklinationsinstrument nachsah, daſs die Nadel plötzlich einen Stoſs erhielt, daſs die Skala vollständig aus dem Gesichtsfelde des Fernrohrs hinausfuhr; nach den einige Zeit dauernden Schwingungen stellte sich die gewöhnliche Ruhe wieder her. Dieselben heftigen Bewegungen der Deklinationsnadel hatte auch Colla in Parma, und zwar in demselben Augenblicke beobachtet. Kurze Zeit nachher traf die Nachricht aus Griechenland ein, daſs dort ein heftiges Erdbeben stattgefunden, und zwar in derselben Minute, wo die heftige Bewegung der Nadel in Parma und München bemerkt worden war. Einen zweiten, ganz ähnlichen Fall

teilt LAMONT in POGGENDORFFS *Annalen* mit. Am 26. Dezember 1861, 8h am., zeichnete er den Stand der magnetischen Instrumente auf und bemerkte an sämtlichen Instrumenten (je 2 für Dekl., Inkl. und horiz. Intens.) eine auffallende Unruhe, und die schnellen Änderungen dauerten, allmählich an Heftigkeit zunehmend, bis gegen 8½h am. fort. Einige Tage später traf die Nachricht ein, dafs genau gleichzeitig mit obiger Beobachtung ein heftiges Erdbeben an verschiedenen Punkten Griechenlands grofse Verwüstungen angerichtet hatte.

Dafs überhaupt in den Tiefen der Erde kräftige galvanische Ströme herrschen müssen, geht aus einer interessanten Beobachtung hervor, die beim Bohren eines sehr tiefen artesischen Brunnens in Frankreich gemacht wurde. Die einzelnen Glieder der Sonde bildeten nach der Arbeit eben so viele Einzelmagnete mit je 2 Polen.

Bei dem schwachen Magnetismus der Gesteine kann diese auffallende Erscheinung kaum anders wie in obiger Weise erklärt werden.

P. SERPIERI glaubt nun aus den in Italien gemachten Beobachtungen schliefsen zu müssen, dafs die seismischen negativen Ströme, die an den Telegraphenstationen beobachtet werden, an irgend einer Stelle von der Erde ausgehen infolge der plötzlichen Entwickelung grofser Mengen positiv elektrischen Wasserdampfes als Ursache der Erderschütterung. Er entwickelt diesen Gedanken weiter in der *Revista scientifica.* 1874. pag. 165, wo er die interessante Beobachtung des Prof. DOMENICO RAGONA anführt, die dieser Gelehrte bei Gelegenheit des Erdbebens vom 25. Juni 1859 und einigen späteren an seinem sehr empfindlichen Galvanometer machte. Derselbe bemerkte nämlich an diesem Instrumente, dessen eines Drahtende in den Boden geleitet, während das andre mit einer auf dem Dache senkrecht errichteten Eisenstange verbunden ist, zu dieser Zeit kräftige, von der Erde nach der Atmosphäre gerichtete elektrische Ströme.

Auf dem von P. SERPIERI angedeuteten Wege ist also die Möglichkeit geboten, in gewissen Fällen ein Erdbeben um einige Minuten vor seinem Eintritt vorauszusagen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eines Erdbebens schwankt zwischen 40 und 80 km per Minute. Die von dem seismischen Zentrum ausgehende Erschütterung kann also auf telegraphischem Wege je nach der Entfernung der zu benachrichtigenden Stationen um 1, 2, 3 etc. Minuten vor ihrem Auftreten an diesen Orten angezeigt werden. (*Naturf.* 1887. 241.)

Zum Reinigen von Büretten, welche infolge einer der Glaswandung anhaftenden Fettschicht die üble Eigenschaft des Netzens zeigen, empfiehlt C. MOHR, in dieselben eine ziemlich starke Lösung von Kaliumpermanganat einzufüllen, sie 1 bis 2 Tage darin stehen zu lassen und nach dem Entleeren die Büretten mit verdünnter Salzsäure und Wasser zu spülen. Nach mehrfachen Erfahrungen ist unter Umständen die Entfernung etwa gebildeten Mangansuperoxyds lästig. Dagegen wird seit Jahren nachfolgendes Verfahren mit bestem Erfolg angewandt: Man mischt eine kaltgesättigte Kaliumbichromatlösung mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure, hängt die Büretten in die erkaltete Flüssigkeit und saugt diese in geeigneter Weise auf. Je nach dem Grade der Verunreinigung ist die Reinigung in 6 bis 12 bis 24 Stunden erfolgt, man läfst die Flüssigkeit ablaufen und spült mit Wasser nach. Die Mischung läfst sich natürlich aufbewahren. Nicht unwesentlich ist, dafs man bei diesem Verfahren gar keine Veranlassung hat, die Hände mit der Reinigungsflüssigkeit in Berührung zu bringen.

(*Pharm. Centralh.* 1887. 305.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 36. VII. Jahrgang. 10. September 1887.

Vereinsnachrichten.

Zur Aufnahme in den Verein analytischer Chemiker haben sich gemeldet:

Herr Dr. C. GERSTNER, Vorsteher des Laboratoriums I. FRIEDR. KRUPP, Essen a. R.
„ „ BÖCKMANN, Wyhlen.
„ „ MAX RIPPER, techn. Hilfsarbeiter im SCHMITTschen Laboratorium, Wiesbaden.
„ W. STEFFEN, apr. Apotheker, Chemiker zu Homburg v. d. H.

Original-Abhandlungen.

Zur Phosphorsäurebestimmung.

Auf Seite 617 des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift machte ich eine Mitteilung über eine von mir beobachtete Differenz bei Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Ich glaubte den Grund zu derselben in dem Umstande suchen zu sollen, daſs die betreffende Mischung der ammoniakalischen Lösung des Molybdänniederschlages mit Magnesiamixtur nur 3—4 Stunden gestanden hatte. — Inzwischen habe ich mich durch Versuche überzeugt, daſs eine solche Zeitdauer zur Bildung des Niederschlages von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium vollständig hinreicht, da die entsprechenden

Filtrate bei längerem Stehen, selbst nach mehreren Tagen, auch nicht eine Spur neuer Niederschläge lieferten. Unter diesen Umständen mufste die Ursache zu der qu. Differenz anderwärts liegen. Die Substanz, welche seinerzeit zur Untersuchung gelangte, bestand aus Thomasschlacke. Dieselbe wurde in Salpetersäure und Salzsäure gelöst, die Kieselsäure nach dem Verdampfen der flüchtigen Säuren durch Austrocknen bei 110° C. abgeschieden, die trockene Masse in Salzsäure aufgenommen etc., mit Ammoniak neutralisiert und die Phosphorsäure nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wie gewöhnlich bestimmt.

Die Differenz wurde nun bei zwei verschiedenen Lösungen derselben Thomasschlacke beobachtet. Es ist daher ziemlich wahrscheinlich, dafs die in den beiden Lösungen befindlichen verschiedenen Mengen von Chlorverbindungen die Ursachen zu der betreffenden Beobachtung gewesen sind. Es möchte sich daher empfehlen, wie dies ja auch neuerdings von O. Brunnemann[1] und G. Loges[2] geraten wird, die Schwefelsäure bei Thomasschlackenanalysen zu benutzen. Nach meinen Erfahrungen liefert die Brunnemannsche Methode recht gute Resultate.

Landw. chem. Kontrollstation Ebstorf.

Dr. F. Bente.

Nachtrag zur Mitteilung über das „Fahlbergsche Saccharin" in Nr. 30 d. Bl.

Durch Versehen des Abschreibenden sind in jenem Aufsatze zwei kleine Zwischensätze nicht gedruckt worden. Dieselben müssen sich zwar für den aufmerksamen Leser von selbst ergeben, doch wird es besser sein, sie hier sofort nachzutragen. Es mufs auf Seite 440, wo es heifst, dafs nach Röses Beobachtung die Gerbsäure in gleichen Teilen Äther und Petroleumäther nahezu unlöslich ist, zwischen ist und — ergibt eingeschalten werden:

„während dieses Gemisch noch ein sehr gutes Lösungsmittel für das „Fahlbergsche Saccharin" darstellt."

Weiterhin in der 10. Zeile von unten —

den Rückstand erhitzt man „mit 1/2—1 g festem Ätznatron in u. s. w."

Wiesbaden, 29. Juli 1887. C. Schmitt.

---

[1] *Chemiker-Zeitung.* 1885. 1335.
[2] *Rep. d. analyt. Chemie.* 1887. 85.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Zur Untersuchung von Rohrzucker neben optisch aktiven Körpern durch Polarisation vor und nach der Inversion, unter Anwendung der Clergetschen Formel, von W. Gantenberg. Man wiegt von der Melasse das Normalquantum ab (bei zuckerreicheren Sirupen entsprechend weniger), löst in Wasser und klärt mit beliebigen Mengen Bleiessig (wenn nötig auch mit Tannin), füllt an bis zur 100 ccm-Marke, filtriert und polarisiert. Vom Filtrat nimmt man 50 ccm in ein 100 ccm-Kölbchen, gibt soviel konzentrierte Salzsäure zu, bis alles Blei als Chlorblei ausgefällt und noch ein Überschuſs von Salzsäure vorhanden ist. An dem schnellen Absetzen des Niederschlages erkennt man sehr leicht, ob das Blei vollständig ausgefällt ist. Hierauf erhitzt man das Kölbchen im Wasserbade bei 66—68° C. eine Viertelstunde lang, kühlt alsdann schnell bis zur Zimmertemperatur ab und füllt mit Wasser bis zur 100 ccm-Marke auf, läſst mindestens 10 Minuten lang stehen, filtriert alsdann und polarisiert. Die Linksdrehung multipliziert man mit 2 und setzt die Werte unter Berücksichtigung der Temperatur der invertierten Lösung in die Clergetsche Formel ein.

Man habe z. B. vor der Inversion eine Rechtsdrehung von 50° erhalten, nach derselben eine Linksdrehung von 6° bei 20° C., so ist:

$$R. = \frac{(50 + [2 \,.\, 6 \,.] \,.\, 100)}{144 - \frac{20}{2}} = 46{,}3$$

Um stets gleiche Resultate zu erhalten, ist es notwendig, daſs folgende Bedingungen streng eingehalten werden:

1. Darf die Temperatur bei der Inversion 68° C. nicht wesentlich übersteigen und muſs das Kölbchen in das Wasserbad eingehängt und nicht auf den metallenen Boden desselben gestellt werden, weil dieser die höhere Temperatur, welche er durch die direkte Flamme erhält, auch auf den Boden des Kölbchens überträgt.

2. Darf die Inversionsdauer den Zeitraum von 15 Minuten nicht überschreiten.

3. Muſs die Linkspolarisation schnell geschehen, da die Flüssigkeit in der Polarisationsröhre sehr schnell durch Wärmestrahlen der Polarisationslampe eine höhere Temperatur annimmt und die Linksdrehung infolgedessen abnimmt.

4. Darf man die Kapseln der Polarisationsröhre nur so wenig wie möglich anziehen, da sonst durch Pression der Deckgläschen ganz erhebliche Differenzen entstehen können, besonders wenn man mit einem

Halbschattenapparat arbeitet. Es gibt sehr wenig Deckgläschen, welche ganz unempfindlich gegen Pression sind. (*Chemikerztg.* 1887. 63. 953.)

Über Genauigkeit der Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffes im Eisen mit Kupferammoniumchlorid, von ALB. BRAND. Zur Bestimmung des im Eisen gebundenen Kohlenstoffes ist jetzt die ULLGREN-MC CREATHsche Methode meist in Gebrauch, darin bestehend, daſs man den Kohlenstoff durch Kupferammoniumchlorid ($CuCl_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$) abscheidet, dann nach ULLGRENS Verfahren (*Fresen. Ztschr.* 1863. 430) denselben durch Chromsäure und Schwefelsäure verbrennt und die gebildete Kohlensäure in einem Kaliapparate auffängt. Es ist schon mehrfach, u. a. von SÄRNSTRÖM, darauf aufmerksam gemacht, daſs beim Lösen des Eisens mittels obigen Kupfersalzes Verluste an Kohlenwasserstoffen entstehen, welche sich durch den Geruch zu erkennen geben und von dem Verf. durch Überleiten über glühendes Kupferoxyd und Einleitung der gebildeten Kohlensäure in Barytwasser unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaſsregeln bestimmt sind.

Zur genauen Ermittelung der Kohlenstoffgehalte der verschiedenen zu untersuchenden Eisensorten gibt es drei Methoden:

a. Direkte Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe, welche besonders bei chemisch gebundenem Kohlenstoffe und einem höheren Mangangehalte langwierg ist;

b. Abscheidung des Kohlenstoffes im Chlorstrome und nachfolgende Verbrennung, nicht ohne Schwierigkeiten auszuführen, wenn genaue Resultate erfolgen sollen;

c. direkte Verbrennung des Eisens in Schwefelsäure und Chromsäure und Überleiten der dabei entweichenden Kohlenwasserstoffe über glühendes Kupferoxyd.

Der Verf. hat nach letzterem, auch von SÄRNSTRÖM angewandten Verfahren die genauen Gesamtkohlenstoffgehalte und dann die Verluste ermittelt, welche beim Lösen des Eisens mit Kupferammoniumchlorid entstehen:

	Gesamtkohlenstoff	Kohlenstoffverlust in p. z.
Spiegeleisen	4,29	1,6
"	4,29	1,5
Langloan	3,82	0,47
"	0,32	5,6 geb. C.
Weiſses Roheisen	3,114	1,4
Wolframstahl	1,061	3,7
"	1,061	3,2
Martineisen	0,115	22,9
"	0,115	15,9

Mit den drei letzteren Eisensorten wurden auch zahlreiche Bestimmungen mit Kupferammoniumchlorid unternommen und die Ver-

brennung im Ullgren-Apparate ausgeführt, wobei folgende Resultate erhalten wurden.

	Kohlenstoffgehalt	Verlust in p. z. vom Kohlenstoffgehalt
Weifses Roheisen	3,026	1,7
Wolframstahl	1,017	4,1
Martineisen	0,089	23,0

Nach vorstehendem bringt die Abscheidung des Kohlenstoffes mit Kupferammoniumchlorid unvermeidliche Verluste mit sich, welche aber bei kohlenstoffreichen Eisensorten, also allen Hochofenprodukten, nicht schwer ins Gewicht fallen und sicher nicht gröfser sind als die in der Methode liegenden Fehler bei manchen andern Analysen. Bei kohlenstoffärmeren Eisensorten machen sich aber diese Verluste in vielen Fällen mehr geltend, und bei den ganz kohlenstoffarmen stellen sie die Brauchbarkeit der Resultate in Frage. Für diese Fälle und wenn scharfe Resultate gewünscht werden, ist neben andern genauen Methoden die erwähnte Särnströmsche zu empfehlen.

Dafs bei Behandlung der Eisenkarburete mit neutralen und selbst basischen Kupfersalzlösungen sich Kohlenwasserstoffe entwickeln, hat vielleicht seinen Grund in der Legierung des Eisens mit Wasserstoff, welch letzterer beim Lösen frei wird und sich mit dem chemisch gebundenen Kohlenstoff in statu nascendi verbindet. Särnström fand im Normalstahl von Forsbaka, mit Kupferammoniumchlorid gelöst und im Sauerstoffstrome verbrannt, 1,03 p. z. C.; bei Verbrennung mit Schwefelsäure und Chromsäure und Überleiten der gasigen Produkte über Kupferoxyd 1,17 p. z. C, somit 0,14 p. z. Verlust = 12 p. z. vom Gesamtkohlenstoffgehalte. Eine Anzahl andre unter wechselnden Bedingungen vorgenommene Verbrennungen ergeben für Kupferammoniumchlorid Verluste von 1,5—6 p. z. C. (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 1887. 294.)

Über den Nachweis von Schwefel, von Oskar Rössler. Im Laufe der qualitativen Analyse erhält man oft verschieden gefärbte Lösungsrückstände, die aus Schwefel bestehen, deren Identifizierung jedoch stets Schwierigkeiten verursacht. Wenn die Menge sehr gering ist, so gelingt es wohl, sie mit Königswasser zu oxydieren; der Schwefel schmilzt hierbei zu Kugeln zusammen und löst sich dann langsam auf.

Hat man gröfsere Rückstände, so mufs man sie abfiltrieren, trocknen und auf einem Porzellanscherben verbrennen und so durch den Geruch der schwefligen Säure oder durch die blaue Flamme des Schwefels die Anwesenheit von Schwefel nachweisen.

Diese letztgenannte Methode ist aber eine ziemlich umständliche und ist aufserdem noch mit Materialverlust verbunden, da ein Teil des Schwefels auf dem Filter stets zurückbleibt. Ferner verbrennt hierbei auch noch der Schwefel der Schwefelmetalle zu schwefliger Säure, so dafs dadurch eine Täuschung wenigstens gedacht werden kann.

Will man den Schwefel, der sich auf dem Filter befindet, in Schwefelkohlenstoff lösen, so muſs man das Filter erst vollständig trocknen, was auch immer einige Zeit in Anspruch nimmt.

Schneller erreicht man sein Ziel, wenn man die Flüssigkeit, die den Schwefel ausgeschieden enthält, so lange mit Salzsäure kocht, bis sich der Schwefel zusammengeballt hat. Man filtriert dann so viel als möglich ab, ohne den Schwefel auf das Filter zu bringen. Sodann trennt man noch durch Abgieſsen die Flüssigkeit möglichst vom Niederschlag, gibt konzentrierte Schwefelsäure hinzu und erwärmt. Hat man es mit Schwefel zu thun, so ballt sich dieser zusammen, schmilzt bei 111° und schwimmt gleich Öltropfen in der Schwefelsäure. Diese Tropfen bleiben nicht an den Wandungen des Cylinders haften.

Bei länger fortgesetztem Kochen bildet sich hierbei etwas schweflige Säure. Auf diese Weise können die einzelnen Schwefelpartikelchen zu festen Tropfen vereinigt, erkannt und eventuell noch für eine spätere Untersuchung gewonnen werden.

Schwefelmetalle verhalten sich nicht so; sie lösen sich entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure auf, oder erst beim Erwärmen, oft auch erst nach langem Kochen.

Die Metallsulfide der Schwefelammoniumgruppe lösen sich meist schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Schwer lösen sich die Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe auf, z. B. Arsentrisulfid, Antimontrisulfid, Zinnbisulfid, Schwefelkupfer und Schwefelkadmium. Schwefelblei wird in unlösliches schwefelsaures Blei übergeführt und Schwefelquecksilber löst sich erst nach langem Kochen langsam unter schwefliger Säureentwickelung.

Die höheren Sulfide verhalten sich hierbei wie die Superoxyde. Mit Schwefelsäure behandelt entwickeln die Superoxyde Sauerstoff und bilden ein Salz der niederen Reihe; die höheren Sulfide wie Arsenpentasulfid und Antimonpentasulfid scheiden Schwefel aus und verhalten sich dann wie die niederen Sulfide.

Unter allen Umständen hat man bei diesem Nachweis von Schwefel dafür zu sorgen, daſs man die Probe stets mit einer Schwefelsäure macht, deren Siedepunkt höher liegt als der Schmelzpunkt des Schwefels. Die unterste Grenze der hierzu tauglichen Schwefelsäure bildet eine Säure von 40 p. z. Schwefelsäureanhydrid, deren Siedepunkt bei 127° liegt. (*Pharm. Centrh.* 1887. 403.)

Über die Reisstärke, ihre quantitative Bestimmung und einige Untersuchungen über die Stärkecellulose und ein in ihr vorkommendes Fett, von L. Sostegni. Die verwendete Reisstärke wurde mit wasserfreiem Äther extrahiert, zunächst bei 60°, darauf bei 100°, schlieſslich bei 110° getrocknet. Die Verzuckerung geschah nach den Angaben von R. Sachsse und Allihn. Im Mittel mehrerer Versuche zeigte die Fehlingsche Titrierung, daſs 93,2 Tle. Stärke 100 Tle. Dextrose geliefert hatten, während Salomon (*Journ. f. pr. Chem.* [2.] **25.** 348. **26.** 324.) 93,5 zu 100 angab. — Zur Darstellung der Stärkecellulose befolgte Verf. das Verfahren von Fr. Schulze (*Journ. f. Land-*

wirtsch. 7. 214): Behandlung von Stärke mit 1prozentiger Salzsäure bei 60° und in Gegenwart von viel Chlornatrium; doch unterliefs er den Zusatz von Kochsalz und erhitzte zwischen 250 und 500 g Stärke mit 1500 bis 3000 ccm jener Säure 6 bis 8 Stunden auf 80—85°. Als die Jodstärkereaktion nicht mehr eintrat, wurde durch Asbest filtriert, der Niederschlag völlig mit heifsem Wasser ausgewaschen. Die zunächst über Schwefelsäure, dann bei 100—110° getrocknete Substanz nahm rasch einen starken ranzigen Geruch an und gab an Äther erhebliche Mengen eines weifsen, kristallisierbaren, rasch ranzig und gelb werdenden Fettes vom Schmelzpunkt, 47—48° ab. Der Gehalt an letzterem betrug 15—20 p. z. von der Stärkecellulose. Die rohen Fettsäuren schmolzen bei 50—51°. Sie scheinen die Hauptmenge des Fettes auszumachen. Ihre Natur wurde nicht näher festgestellt. Der in Äther unlösliche Teil des Rückstandes von der Verzuckerung der Stärke liefs 1—1,5 p. z. Asche. Er unterscheidet sich von der Cellulose durch seine Löslichkeit in 2prozentiger Kalilauge und zersetzt sich in gelinder Wärme teilweise. Essigsäure fällt aus der Lösung eine amorphe, an der Luft sich bräunende Substanz. In feuchtem Zustande löst sich der Körper in Schweitzerschem Reagens, fast nicht nach dem Trocknen bei 100°. Salzsäure von 5—10 p. z. HCl löst ihn bei langem Kochen fast vollständig, aber evident unter Zersetzung, welche schliefslich eine kohlige Masse zurückbleiben läfst. Mit vierprozentiger Salzsäure lieferten 98,2—99 Tle. der aschefrei gedachten Substanz bei der für die Reisstärke angewandten Behandlungsweise 100 Tle. Dextrose. Die Stärkecellulose sieht Verf. als ein Gemisch von Cellulose mit Derivaten der letzteren oder mit einer Modifikation der Granulose an. Diese Modifikation nähert sich namentlich im Hinblick auf ihr anscheinendes Vermögen, Fett zu bilden, sehr dem Cutin von Fremy. (*Studi e ricerche istitute nel Laboratorio di chimica agraria die Pisa.* **6.** 48—68. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 896.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Über eine chemische Thatsache, welche beweist, dafs schwefelsaures Kupfer aus den Trauben nur in ganz geringen Mengen in den Wein übergehen kann, nebst kritischen Bemerkungen über einige zur Bekämpfung der Perenospera vorgeschlagene Mittel, von E. Polacci. Nach Verf. sind Weine aus Trauben, die mit Kupfervitriol behandelt wurden, unschädlich, sofern die Getränke klar und völlig ausgegoren sind. Dafs gelegentlich erhebliche Mengen Kupfer in jenen Weinen gefunden wurden, führt Verf. auf ein Trübsein der letzteren zurück. Diese Angaben basieren auf den folgenden Beobachtungen: Versetzt man Most mit etwas schwefelsaurem Kupfer, so fällt in Form eines grünen, kristallinischen Niederschlages fast das gesamte Kupfer zu Boden. Der Rest des Metalles wird fast vollständig niedergeschlagen, wenn man dem Filtrate eine der in Weinen enthaltenen etwa entsprechende Menge Alkohol zusetzt. Das Kupfer wird in der

angedeuteten Weise in Form von weinsaurem Salze eliminiert, welches bekanntlich schwer löslich ist. Verf. erachtet ferner, daſs ein kupferhaltiger Most bei der Gärung auch Schwefelkupfer abscheide. In anbetracht aber der beträchtlichen anderweitigen Gefahren bei einer allgemeinen Anwendung des giftigen schwefelsauren Kupfers zur Bekämpfung der Perenospera rät Verf., eine solche zu umgehen zu suchen. Überdies griff eine Lösung von 3 p. m. schwefelsaurem Kupfer in Regenwasser, welche vor der Blüte angewendet wurde, die Rebenblätter an. Ferner hemmen lösliche Kupfersalze sehr die Weingärung. 0,5 g kristallisiertes schwefelsaures Kupfer verhinderten 1 l Most am Gären. Auſserdem können die Trester von kupferhaltigen Trauben nicht als Viehfutter, die Hefe und der Weinstein möglicherweise nicht zur Cremortartarifabrikation dienen. Die betreffenden Weine selbst werden eine Störung in den Mengenverhältnissen an Weinstein und schwefelsaurem Kalium erfahren, und dadurch wird ihre richtige Beurteilung vom hygieinischen Standpunkte aus erschwert werden. Auf die weiter noch gemachten Vorschläge des Verf. über die zweckmäſsigste (einstweilen noch beizubehaltende) Anwendung der Kupfersalze, sowie auf seine Auslassungen über die andern Mittel zur Bekämpfung der Perenospera kann hier nur verwiesen werden. (*Rendic. R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere.* **20.** 413—23. [26. Mai und 2. Juni.] *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 939.)

10. Mitteilungen aus der Technik.

Wasser für Stärkefabrikation etc. Für die Produktion einer guten Qualitätsstärke ist auſser anderm besonders für ein reines Wasser zu sorgen. Zu wiederholten Malen sind an das Laboratorium d. Ver. d. Spiritusfabrikanten Wasserproben zur Untersuchung auf Brauchbarkeit eingesandt, und nicht selten haben dieselben als nicht brauchbar zurückgewiesen werden müssen. Es sind vor allem drei Punkte, welche bei der Beurteilung des Wassers auf Brauchbarkeit für Stärkefabrikation ins Gewicht fallen: 1. das Wasser muſs frei sein von darin schwebenden Stoffen, wie organischen Ausscheidungen und Pflanzenresten (Schlammflocken), Eisenoxydhydrat und Algen oder höheren Pilzen. Alle diese Stoffe oder Organismen können die Siebe mit der Stärke passieren und auch in den Zentrifugen zum Teil in der Stärke verbleiben und treten dann im trockenen Zustande in der fertigen Ware als Stippen auf, welche je nach der Menge, in der sie vorhanden sind, die Qualität der Stärke herabdrücken können; 2. muſs das Wasser für Stärkefabrikation frei sein von Gärungserregern, hefenartigen oder Spaltpilzen. Erstere verhindern das Absetzen der Stärke und tragen zum Entstehen der sogen. flieſsenden Stärke bei, die andern bilden in der Stärke organische Säuren (Milchsäure, Buttersäure), welche durch das sorgfältigste Waschen nicht wieder ganz zu entfernen sind, und welche in prima Ware nicht vorhanden sein dürfen; oder sie geben auſserdem der Stärke noch einen schlechten Geruch nach ranziger Butter (Butter-

säure) oder einen dumpfigen fauligen Geruch. Je tiefer in die warme Jahreszeit hinein die Fabrikation dauert, um so gefährlicher ist das Vorhandensein der Pilze; 3. endlich darf das Wasser für Stärkefabrikation von löslichen Stoffen Ammoniak oder salpetrige Säure nicht enthalten, da die Anwesenheit dieser Stoffe, ebenso wie eine zu erhebliche Menge von leicht zersetzlicher organischer Substanz (die im Hektoliter mehr als 1 g übermangansaures Kali zur Oxydation verbraucht) auf Gegenwart faulender organischer Massen und die Fäulnis bewirkende Bakterien schlieſsen läſst. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist es aber noch, daſs das Wasser frei von Eisensalzen ist. In manchen Brunnenwässern finden sich in ziemlich reicher Menge Eisenoxydulsalze, welche bei der Berührung mit Luft sich oxydieren und Eisenoxydhydrat und Eisenkarbonat abscheiden.

Diese Beimengung des Wassers wird den Stärkefabrikanten besonders dadurch sehr gefährlich, daſs sie der fertigen Ware einen gelblichen Schein verleiht und dieselbe dadurch minderwertig macht.

Die Fälle von eisenhaltigen Wässern sind gar nicht so selten, besonders bei tiefgehenden Brunnen, die in den in der norddeutschen Tiefebene häufig unterlagernden blauen Thon reichen, und mancher hat durch Weiterbohren, das er, um die Qualität des Wassers noch mehr zu verbessern, ausführte, sich den anfangs leidliches Material gebenden Brunnen verdorben. Auch solche Wässer, welche Zuflüsse aus Torfmooren erhalten, sind oft eisenoxydulhaltig.

Auſser dem natürlichen Vorkommen von Eisensalzen im Wasser können dieselben aber auch noch auf andrem Wege in dasselbe gelangen. Als Beweis dafür führt Verf. einen Fall aus der Praxis an. Vor einiger Zeit erhielt er ein Wasser aus einer Stärkefabrik zur Untersuchung, welches gelblich und stark trübe war und einen gelblichen, flockigen Bodensatz enthielt, der aus Eisenoxydhydrat und in Schleimmassen (Zooglöen) eingelagerten Spaltpilzen (Kurzstäbchen) bestand. Dazu wurde mitgeteilt, daſs ursprünglich das vom Brunnen zur Wasserpumpe führende Saugrohr (21 m lang) ein kupfernes war, vor zwei Jahren aber bei Anlage einer stärker wirkenden Pumpe durch ein weiteres guſseisernes Rohr ersetzt wurde. Von der Zeit an wurden bei den Besitzern Klagen über gelbliche Farbe ihres Fabrikates geführt, das ehedem von schönem bläulichen Lüstre gewesen war. Der Übelstand erhöhte sich in diesem Jahre. Wenn nun auch nicht absolut sicher behauptet werden kann, daſs das eiserne Rohr die Quelle der Eisenhaltigkeit des Wassers allein ist, so ist die Wahrscheinlichkeit doch eine sehr groſse, denn einmal greifen Brunnenwässer Eisenrohre stets an, und wie es scheint, einige Eisensorten leichter als andre (ja, destilliertes, luftfreies Wasser greift schon innerhalb 24 Stunden gewöhnliches Eisen, Drahtnägel an, wie Laboratoriumsversuche zeigten), und dann ist die Gegenwart der Bakterien sehr geeignet, die Annahme, daſs das Eisenrohr die Ursache der Eisenhaltigkeit des Wassers ist, zu unterstützen, da Fäulnisbakterien Ammoniak, andre Bakterien vielfach Säuren entwickeln, und beide Stoffe das Eisen, besonders wenn die Pumpe steht, anzugreifen im stande sind. Es wurde also zunächst eine Reinigung resp. Ent-

fernung des Saugrohres oder Anlage von Filtern vorgeschlagen. Auch andre Industrien kämpfen gegen eisenhaltiges Wasser an, wie Eisfabrikation, Färberei, Brauerei etc. Das geeignetste und bei nicht zu grofsen Eisenmengen auch wirksamste Mittel der Entfernung des Eisengehaltes besteht nach den bisher in den genannten Industrien gesammelten Erfahrungen darin, dafs man das Wasser stark lüftet, um aus den gelösten Eisenoxydulsalzen unlösliches Eisenoxydhydrat resp. Karbonat auszuscheiden, welches durch Filtrieren entfernt wird. Das Lüften läfst sich am einfachsten dadurch bewirken, dafs man an der Ausströmung des Wassers nach dem Reservoir zu eine Brause anbringt, welche am besten nicht kegelförmig, sondern platt gedrückt ist, und so das Wasser fächerförmig ausstreut, oder dafs man das Wasser glockenförmig, wie es an gewissen Springbrunnen der Fall ist, austreten und aus möglichst grofser Höhe in das Reservoir einfallen läfst. Hat man nicht Zeit, das Wasser hiernach absetzen zu lassen, so ist es zu filtrieren. Zu dem Zwecke kann man entweder Kies oder Sand benutzen, den man in Tonnen (alte Petroleumfässer) füllt, die abwechselnd einmal oben, einmal unten miteinander durch ein Rohr verbunden sind, so dafs das Wasser in einer Tonne aufwärts, in der andren abwärts fliefst. Die erste Tonne füllt man mit Grand, die zweite mit Kies, die dritte mit grobem, die vierte mit feinem Sand. Natürlich läfst sich diese Anlage auch weniger primitiv herstellen. In Stärkefabriken haben sich zur Wasserfiltration auch die Piefkeschen Filter bewährt, auch bei grofsem Betriebe (2500—3000 Ctr. am Tage). Aufser Abscheidung des Eisens hat das Lüften bei Gegenwart von Fäulnis erregenden Bakterien auch noch den Vorteil, dafs gleichzeitig die Fäulnis gehemmt wird, da die Fäulnisbakterien meist luftscheu sind und getötet werden, ihre Produkte aber sich weiter oxydieren.[1]

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, wie wichtig die Frage der Reinheit des Wassers von gewissen Bestandteilen für die Qualität der Stärke ist, und dafs es bei Auftreten von Qualitätsänderungen im Fabrikate unerläfslich ist, auch dem benutzten Waschwasser und Maschinenteilen, die es passiert, volle Aufmerksamkeit zuzuwenden. (*Ztschr. f. Spiritusind.* **9.** 511. *Ind.-Bl.* 1887. 20.)

Kleine Mitteilungen.

Zur Fafsverdichtungsfrage im Weinkellereibetrieb.

Die Fachblätter für die deutsche Weinindustrie, sowie auch ein Teil der rheinischen Tagespresse hat soeben eine Mitteilung aus der Feder des Herrn Dr. Müller-Thurgau gebracht, welche derselbe passend: „Warnung an Weinguts-

[1] Durch die Filtration werden sodann auch gleichzeitig die unter 1. erwähnten, im Wasser schwebenden Stoffe zurückgehalten. Für kleinere Fabriken kann wohl auch ein Zusatz von Kalkmilch zum Wasser und nachheriges Lüften und Absetzenlassen zum Ziele führen. Durch Zusatz von Kalk läfst sich auch mooriges Wasser für Stärkefabrikation brauchbar machen.

besitzer, Kellermeister und Küfer“ betitelt hat. Diese in jeder Beziehung dankenswerte Mitteilung kann meines Erachtens nicht nachdrücklich genug erwähnt werden, denn sie behandelt einen Stoff, der für die Beteiligten, die Weininteressenten, schon um deswillen von grofser Bedeutung ist, weil dabei nicht nur Kapital, d. h. Minderwert der mit grofsem Müheaufwand gewonnenem Produkte, sondern da vor allem auch die in unserm Gaue so sehr und mit Recht hoch gehaltene Ehre reinlicher und sorgfältiger Kellerwirtschaft auf dem Spiele steht. —

Da auch mir jene Erscheinungen, d. h. Weine mit solchem Beigeschmack vielfach beim Proben begegnet und schon oft zur Untersuchung und Begutachtung behufs Abstellung und Änderung der anhaftenden Fehler übergeben worden sind, möchte ich darauf aufmerksam machen, dafs sich leider in fast allen den Fällen, in welchen ich zu Rate gezogen wurde, mit dem fehlerhaft gewordenen Weine selbst, ohne Herbeiführung andrer Mängel, nicht gut etwas machen liefs. Handelte es sich gar um — wie mehrfach vorgekommen — feine oder hochfeine und somit sehr teuere Weine, dann war es bei all unsrer Kunst schon um deswegen mit unsrer Weisheit und Hilfe nichts, weil gerade diese Weine für jede noch so sorgfältige Behandlung in physikalisch-chemischer Beziehung sehr, d. h. zu ihrem Nachteile empfindlich sind. Wohl ist es uns gelungen in dem einen oder andren Falle — es sind aber Ausnahmen — Ratschläge zu erteilen, welche mit Vorteil verwertet werden konnten. Im allgemeinen wird man aber gut thun, nicht damit zu rechnen. Ratschläge, wie man solchen Übelständen begegnen könnte, lassen sich daher auch nur, weil von vielen Faktoren abhängig, von Fall zu Fall erteilen. Herr Dr. Müller hat deshalb auch den einzig richtigen Weg, den der Prophylaxe durch seine warnende Bekanntmachung eingeschlagen, da er sich vermutlich sagen mufste, dafs gegen „schleichende Übel“ sich nicht anders ankämpfen läfst. Ein schleichendes und deshalb sehr gefährliches Übel ist es aber, wenn, was ich dahingestellt sein lassen will, wissentlich oder unwissentlich die Geschäftsreisenden den Keller- und Küfermeistern allerlei Mittel anpreisen, welche sozusagen Universalmittel sein sollen gegen alles, was aus mangelnder Beschaffenheit des Holzes für den Wein oder besser gesagt für dessen Besitzer resultieren soll. Es ist nicht unbekannt, dafs einzelne Geschäfte Fafsverdichtungsmaterialen vertreiben, welche in dem einen oder andren Falle für schwach alkoholische Getränke ganz gute Dienste leisten; diese wird man nicht ohne weiteres verurteilen können. Da aber eine Grenze bezüglich der Brauchbarkeit nicht strenge gezogen werden kann und das durch Beschau der Ware gewonnene Urteil täuschen kann, sollte jeweilig den Anpreisungen gegenüber eine bestimmte und reservierte Haltung, am besten derart Platz greifen, dafs man sich direkt sachverständiges Urteil über das Verhalten jener Verdichtungsmittel gegen die Bestandteile des Weines einholte. Derartige Untersuchungen werden gern von jeder öffentlichen Untersuchungsstelle oder Versuchsstation gegen mäfsiges Honorar ausgeführt werden. Sehr zu warnen ist vor den Gutachten und dem Rate solcher Menschen, welche sich die Ausnutzung der Leichtgläubigkeit der minder hoch stehenden Organe der Kellerwirtschaft zur Aufgabe, ja zum Lebensberuf gemacht haben: ich meine jene „Winkelchemiker“, wie man sie sich leicht aus dem Inseratenteil der Zeitungen notieren kann. —

Die von Herrn Dr. Müller untersuchte Masse ist augenscheinlich identisch mit einer auch bereits von uns begutachteten, bei der wir feststellen konnten, dafs es sich um geschwefelte Verbindungen eines pechartigen Körpers handelte, dem zum Zwecke der Geschmeidigmachung ein mehr oder weniger verunreinigtes Öl zugesetzt war, das seinen eigentümlichen Geruch und Geschmack nach längerem Stehen dem Weine in unverkennbarer Weise mitteilte. Von einer empfehlenden Begutachtung konnte sonach bei uns nicht die Rede sein. Unsre Versuche ergaben aber das auffallende Resultat, dafs die Masse gegen längere Einwirkung von strömenden Wasserdampf merklich empfindlich, d. h. nicht nur in dem Sinne einfachen Flüssigwerdens, war. Es konnte vielmehr mit Sicherheit eine Besserung des Geruches und Geschmackes der Masse beobachtet werden. Sorgfältig aus reinem Materiale bereitet, müfste die Masse sogar gänzlich geruchlos und bei den bekannten Eigenschaften der Schwefelbalsame, besser gesagt Schwefelpeche, bei Anwendung von geruchlosen Ölen derart widerstandsfähig werden, dafs man eine Übertragung unangenehm wirdender Eigenschaften auf den Wein nicht zu fürchten brauchte. Da aber die meisten jener Fabriken und Handlungen, welche Kellerei-Utensilien und Präparate

vertreiben, zumeist von Personen geleitet werden, welchen Spezialkenntnisse aus den einschlägigen Teilen der angewandten Chemie nicht nachgerühmt werden können, wird vorerst noch eine Zeitlang mit den daraus entspringenden Übelständen zu rechnen sein. Viele dieser, nur von Kaufleuten geleiteten Geschäfte vertreiben und preisen in bester Absicht und Überzeugung Mittel an, welche sie bei einiger Sachkenntnis schon im Interesse der Erhaltung sicherer Kundschaft unterlassen würden.

Es wird deshalb für jeden Kellereibesitzer vorteilhaft, ja, im Interesse der Verhütung unangenehmer Zwischenfälle unbedingt notwendig, wenn er jedes neu oder durch Weinkauf bezogene Faſs von vornherein als verdächtig ansieht und dasselbe durch sorgfältiges längeres „Dämpfen" einer Prüfung unterzieht. Sind im Innern des Fasses Fehler durch Faſsdichtungsmassen oben bezeichneter Art ausgeglichen, dann muſs die Masse bei zweckentsprechender Lage des Fasses schlieſslich — zum Teil wenigstens — ihren Weg im flüssigen Zustande zum Spundloche hinaus nehmen. Eventl. wird der Geruch des Abwassers allein schon entscheidend sein.

Man wird aber durch diese vorbeugende Maſsregel nicht nur den Fehlern, welche aus der Anwendung schlechter Faſsverdichtungsmittel resultieren, sondern zur Hauptsache allen jenen Mängeln begegnen können, welche man heute noch in fast jedem Keller kleinerer Betriebe hinsichtlich allerlei Beigeschmacks zu finden pflegt. Ganz besonders werden jene auf die Thätigkeit gewisser Organismen zurückzuführende unangenehmen Eigenschaften im erheblichen Maſse gemindert werden.

Mit dem Brühen der Fässer mittels heiſsem Wasser wird man ja auf dem Lande, bei kleinen Bauern, noch lange vorlieb nehmen müssen. Wer es aber einigermaſsen machen kann, sollte sich die Wirkung des strömenden Wasserdampfes nicht entgehen lassen.

Einrichtungen, welche die Anwendung des strömenden Wasserdampfes ermöglichen, lassen sich leicht, da sie in nichtkonzessionsfähiger Form gemacht werden können, mit Hilfe eines geschickten Schlossers und Maurers herstellen; auch sind fertige Apparate, wie aus dem Anzeigenteile der Fachschriften ersichtlich ist, von verschiedenen Stellen aus zu haben. Da in dem einen wie auch andren Falle ein groſser Kostenaufwand mit der Beschaffung eines solchen Apparates nicht verbunden ist, sollte derselbe in Gegenwart in keinem Wirtschaftsbetriebe deutscher Weinkellerei mehr fehlen.

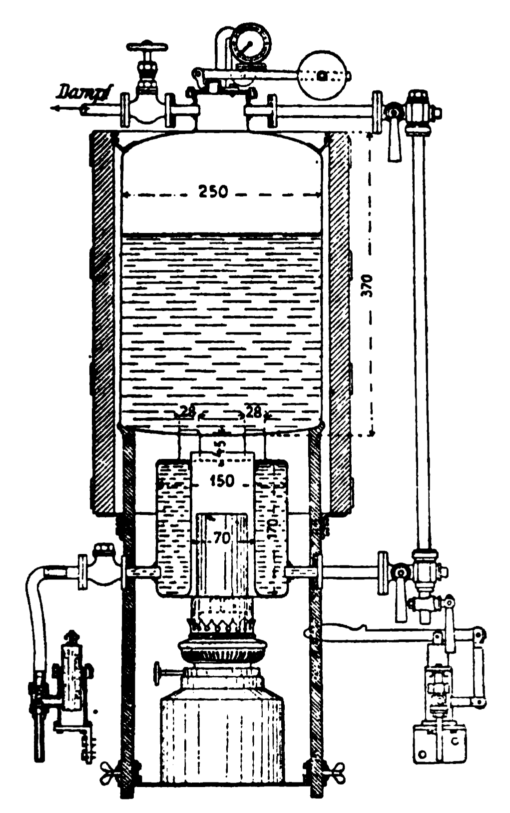
Wiesbaden, den 9. August 1887. Dr. C. Schmitt,
Direktor des Untersuchungsamtes.

Neues patentiertes Gerbverfahren. Das Verfahren besteht in der gleichzeitigen Anwendung von Gerbsäure enthaltenden Materialien und von Mineralien. Hierdurch wird erzielt, daſs das Leder eine gleich gute Oberfläche wie gewöhnliches Leder erhält, was von groſser Wichtigkeit für die spätere Behandlung und Färbung des Leders ist, während das Leder ferner in sehr kurzer Zeit durch und durch fest wird. Am vorteilhaftesten wird Catechu benutzt, jedoch können auch andre, Gerbsäure enthaltende Materialien Anwendung finden, als: Birken- und Eichenrinde, Sumach etc. Als Mineral wurde gewöhnliches Kupfervitriol am geeignetsten gefunden. Das Einweichen in Kalk und Abhaaren erfolgt in der gewöhnlichen Weise. Nachdem das Sohlleder gereinigt ist, wird es mit dem in ihm noch befindlichen Kalk in die Gerbflüssigkeit gebracht. Dieselbe besteht aus Catechu, Kupfervitriol und soviel Schwefelsäure, daſs die Flüssigkeit sauer reagiert, wenn die Häute eingelegt sind. Am ersten Tage wird eine schwache Flüssigkeit verwandt, jedoch wird dieselbe im Verlauf von 14 Tagen bis 3 Wochen nach und nach verstärkt, bis das Kupfervitriol ganz in die Haut eingedrungen ist. Hierauf werden die Häute ungefähr einen Tag lang in reines Wasser gelegt, um die überflüssige Säure zu entfernen, und dann erhalten dieselben einen Überzug aus einer Mischung von gutgekochtem Leinöl und Harz. Hierdurch wird erzielt, daſs das Innere der Haut gegen die Einwirkung der Luft geschützt wird. Handelt es sich um die Gerbung von Oberleder, so muſs der Kalk soviel als möglich vor-

her entfernt werden und wird zu diesem Zweck Salzsäure anstatt Schwefelsäure benutzt. Nach dem Gerben wird das Leder auf einen Tag in ein Dekokt von Birkenrinde gebracht, um die überflüssige Säure zu entfernen (?), hierauf wird es gewaschen und direkt geschwärzt. Dann fettet man es ein und hängt es auf bis es halb trocken ist, streckt, körnt und fettet es wieder ein, trocknet es alsdann völlig und vollendet es in bekannter Weise. (*D. Gerber-Ztg. Ind.-Bl.* 1887. 213.)

Petroleum-Kleinmotor, von Heinrici. Diese Dampfkessel sind aus Kupfer getrieben und hart gelötet; sie bestehen aus dem Unter- und Oberkessel. In den Unterkessel hinein schiebt man den Cylinder der zur Heizung bestimmten Petroleumlampe bis zu dessen Kröpfung, wodurch alle der Lampe entströmende Wärme zur Dampfbildung ausgenützt wird. Der Oberkessel empfängt die strahlende Hitze des Cylinders. Ein solcher Kessel hat $^1/_4$ qm Heizfläche, die stetig und kräftig von der Petroleumflamme bestrahlt wird. Ist also einmal Dampf gebildet, so hat man nicht nötig, die Feuerung zu beschicken, denn die Lampe brennt gleichmäfsig fort.

Der Sicherheit halber wird jeder Kessel von der Behörde geprüft, und zwar kalt auf 8 Atm.; es kann dann der Kessel auf 4 Atm. Dampfüberdruck gespannt werden. Ein Kessel enthält etwa 19 l Wasser und wird mit $^3/_5$ seines Inhalts, also 11 l, angefüllt und dann geheizt. Das Wasserstandglas zeigt höchsten und tiefsten Wasserstand an. Für gröfsere Kraftleistungen, für welche ein solcher Kessel nicht ausreicht, sind deren mehrere im Dampf- und Wasserraum verbunden miteinander zu betreiben. Der Erfinder beansprucht für seine Kessel, dafs sie gestatten, beliebige Dampfmengen zu erzeugen ohne Gas- und Wasserleitung, ohne Feurungsanlage, ohne Schornstein, ohne Fundament; die Kessel verbreiten nach seiner Angabe weder Hitze noch Geruch, können mitten in jedem Zimmer, Laboratorium, physikalischen Kabinet und wo immer Aufstellung finden und leicht von einem Orte zum andern transportiert werden. Der Bedarf der Petroleumflamme ist 160 g stündlich, für 10 Stunden also 1,6 kg im Werte von 40 Pfg.



Über die Leistungen und Kosten dieser Kessel macht der Erfinder folgende Angaben:

Ein Kessel mit einer Flamme auf 2 Atm. geprüft und von $^1/_4$ qm Heizfläche kann eine Nähmaschine oder dgl. treiben; zu dem Zwecke kann eine Dampfmaschine mit feststehendem Cylinder und Kessel auf einem Bock montiert werden, um neben der Arbeitsmaschine Aufstellung zu finden. Eine solche Anlage kostet 200 Mark. Der Kessel hat Wasserstandsanzeiger, Sicherheitsventil, Rückfallsventil, Speisepumpe, Dampfabsperrventil bezw. Manometer.

Zwei Kessel mit zwei Flammen für die doppelte Leistung kosten mit der Dampfmaschine, zum Betriebe fertig montiert, 300 Mark.

Vier Kessel mit vier Flammen sind diejenige Anlage, welche am meisten verlangt wird. Die Montierung geschieht so, dafs die vier Kessel auf einem Bock stehen, was für den Versand bequemer ist. Mit diesem HEINRICI-Motor hat man eine Arbeitsleistung von 1/4 Pferdekraft und treibt damit z. B. mehrere Strohhutnähmaschinen, kleine Drehbänke, Kreissägen, Dynamomaschinen, Gallydruckmaschine Nr. 2, Wasserpumpen und dergl. Preis der vierflammigen Anlage mit Dampfmaschine 400 Mark. (*Metallarb*. 1887. 232.)

Deutsches Rosenöl, von A. GANSWINDT. Das bisher im Handel befindliche Rosenöl war türkischer Herkunft. Zu dem an und für sich schon sehr teuren Produkte und den kostspieligen mit Risiko verknüpften Transport-Spesen gesellte sich stets das unheimliche Bewufstsein, dank der Verschmitztheit der Orientalen, ein „verschnittenes" Rosenöl erhalten zu haben. Die verschiedenen Prüfungsmethoden erwiesen sich, bei Lichte besehen, alle mehr oder minder unzuverlässig. Wer auf Grund der bekannteren Prüfungsmethoden glaubt, ein reines Öl vor sich zu haben, dürfte meist ein „Reingefallener" sein. Auf die bekannteren Verfälschungen, und wie die schlauen Orientalen es anfangen, auch den routinirten Fachmann zu täuschen, davon vielleicht an anderer Stelle. Zudem, wie will man ein Öl als verfälscht bezeichnen, so lange man kein absolut reines Öl vor sich hat. Wer aber garantiert für Reinheit? Der Orientale schwört beim Bart des Propheten, das Öl sei völlig rein, abgesehen natürlich von dem Gehalt an Walrath und Pelargoniumöl, worüber des Sängers Höflichkeit schweigt. So lange wir Rosenöl nicht selbst destillieren, so lange vor unseren Augen und unter unseren Händen kein Ol. Rosarum gewonnen wird, so lange können wir auch nicht behaupten, reines, von Verfälschungen irgend welcher Art unbedingt freies Rosenöl vor uns zu haben.

Vor einer Selbst-Destillation ist man aber zurückgeschreckt; man glaubte der türkischen Konkurrenz nicht allein nicht begegnen zu können, man glaubte auch, dafs unsere heimischen Rosen nicht den süfsen Duft der türkischen und persischen hätten, und dafs endlich bei uns nicht genug Rosen vorkämen, um eine Destillation vornehmen zu können. Diese echt deutschen Gewissens-Skrupel haben die Destillation deutschen Rosenöls bis zum Jahre 1885 verhindert. Im genannten Jahre endlich haben zwei deutsche Firmen den Versuch gemacht, deutsches Rosenöl fabrikmäfsig zu gewinnen und — mit überraschend günstigem Erfolge. Die Ausbeute betrug nach den Angaben der Gebr. SCHULTHEISS in Steinfurth 0,64 pro mille von Centifolien-Rosen, 0,24 pro mille von Bourbon-, Remontant- und Thee-Rosen; in dem Berichte von SCHIMMEL & Co. in Leipzig fehlt eine Angabe über das quantitative Resultat. Beide Fabrikanten aber geben unabhängig von einander an, dafs das gewonnene Öl das türkische an Feinheit des Aromas sowohl, als an Ausgiebigkeit bei Weitem übertreffe. Beide Firmen geben übereinstimmend die Gefrierbarkeit des deutschen Rosenöls bei + 32° C. an, während das türkische erst bei + 20° C. erstarrt.

Wieder ein Zeichen deutchen Aufschwungs!

(*Pharm. Centralh.* 1887. 300.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 37. VII. Jahrgang. 17. September 1887.

Dr. J. Skalweit †.

Am 4. d. M. starb plötzlich am Herzschlag Herr Dr. J. Skalweit, Direktor des Untersuchungsamtes zu Hannover, seit Bestehen des *Repertorium der analytischen Chemie* Redakteur desselben. Die unterzeichnete Verlagsbuchhandlung wird dem Verstorbenen stets ein ehrendes Andenken bewahren.

Hamburg.

Leopold Voss.

Infolge Ablebens des Herrn Dr. Skalweit werden die Redaktionsgeschäfte für das *Repertorium der analytischen Chemie* bis auf weiteres von dem Vorsitzenden des Vereins analytischer Chemiker, Herrn Dr. C. Schmitt-Wiesbaden, geführt.

Original-Abhandlungen.

Zur Bestimmung des Kaliumbitartrats in Weinhefen und Weinsteinen.

Bekanntlich hat man sich bis vor ziemlich kurzer Zeit fast allgemein zur Bestimmung des sauren weins. Kaliums in Weinhefen und Weinsteinen entweder der direkten acidimetrischen Titrieranalyse oder der RÖHRIGschen Methode „à la casserole“ oder aber indirekter Verfahren bedient.

Über das direkte Titrierverfahren.

Zu diesem Prozesse ist bereits wiederholentlich von andern bemerkt worden, daſs derselbe keine genauen Resultate bei manchen Weinsteinen und namentlich bei manchen Hefen liefern könne, wenn nämlich diese auſser dem Kaliumbitartrat andre Stoffe enthalten, welche Normalalkalilauge sättigen. Jede einem Weinsteine oder einer Hefe betrügerischerweise zugesetzte, sauer reagierende Substanz würde bei dieser Methode als saures weins. Kalium bestimmt werden.

Den möglichen Einfluſs anderweitiger, neben letzterem Salze in Hefen oder Weinsteinen von Natur aus vorkommender Körper auf die Titrierung mit Alkalilauge haben WARINGTON[1], SCHEURER-KESTNER[2] OLIVERI[3] und a.[4] zur Genüge erörtert, so daſs kaum noch etwas hinzuzufügen sein dürfte. Der erstgenannte Autor teilte auch (l. c. pag. 967) Analysen von Hefen mit, bei welchen sich aus der acidimetrischen Bestimmung des Bitartrats wesentlich höhere Werte berechneten, als solche dem Kaliumgehalte der Muster entsprachen. Ferner zeigte KLEIN[5] an mehreren Beispielen, um wieviel zu hohe Resultate die direkte acidimetrische Bitartratbestimmung gegenüber den nach seiner eignen, weiter unten angeführten Methode sich ergebenden, namentlich bei Hefen, liefern kann.

---

[1] *Journ. of the Chem. Soc.* **28.** (1875.) 925—994. (l. c. pag. 960 f. 966 f. 968. 984. Anmerk. 2 etc.) WARINGTON (l. c. pag. 968) erwähnte auch einer von GROSJEAN konstatierten erheblichen Vermehrung des Alkalititers (Acidität) mancher Hefen beim Aufbewahren.

[2] *Compt. rend.* **86.** 1024. *Bull. soc. chim.* **29.** (1878.) 451. *Ztschr. anal. Chem.* **18.** (1879.) 111.

[3] *Gazzetta. chim. ital.* **14.** (1884.) 453.

[4] FRESENIUS, *Quantit. chem. Analyse.* 6. Aufl. (1879.) II. 262. 303. MOHR-CLASSEN, *Titriermethode.* 6. Aufl. (1886.) 826.

[5] *Ztschr. anal. Chem.* **24.** (1885.) 379.

Überdies erwähnten KLEIN (l. c.), v. RAD und HIRZEL[1], ZIURECK[2] u. a.[3] mehrerer auf diese Analysenmethode gegründeter Betrugsarten, so des Vermischens von Weinsteinen mit sauren schwefels. Alkalien und saurem oxals. Kalium (KLEIN), Alaun etc.

Zur Kasserole-Methode.

Über die Methode „à la casserole“ konnte ich mir kein entschiedenes Urteil bilden, weil ich eine Originalbeschreibung derselben nicht habe auffinden können, und weil die Angaben über dieselbe bei den verschiedenen Berichterstattern ganz erheblich untereinander differieren.

Nach KLEINS (l. c.) Wiedergabe des Verfahrens soll man 50 g des grob gemahlenen Weinsteins 10 Minuten lang mit 1 l Wasser kochen, sofort die Lösung vom Bodensatze abgiefsen, 12 Stunden bei normaler (?) Temperatur kristallisieren lassen, die Kristalle mit kaltem Wasser waschen, trocknen und wägen.

KÄMMER, *Chemiker-Ztg.* 9. (1885) 1012, gibt über die Vorschrift folgendes an: 50 g des nicht zu fein gepulverten Weinsteins mit 1 l Wasser 6—10 Minuten kochen, das Klare abgiefsen, 12 Stunden stehen lassen, die Kristalle sammeln, trocknen und wägen.

BAUDRIMONT[4] beschreibt dagegen den Prozefs in nachstehender Weise: 50 g Weinstein werden mit 12,50 ccm Wasser 10 Minuten gekocht, sodann läfst man 2 Minuten absitzen und die vom Bodensatze abdekantierte Flüssigkeit 6 Stunden stehen, giefst die Mutterlauge ab, wäscht den Niederschlag in 3 malen mit im ganzen 1 l Wasser, läfst abtropfen, trocknet und wägt.

Zufolge der drei vorstehenden Beschreibungen drückt das gefundene und mit 2 multiplizierte Gewicht in Grammen, zuzüglich 10, den Prozentgehalt des untersuchten Musters an saurem Kaliumtartrat aus.

Nach einer vierten, in sehr allgemeinen Ausdrücken gehaltenen Angabe[5] soll man ein bestimmtes Gewicht Weinstein in 1 l kochendem Wasser lösen, 2 Minuten absitzen lassen, dekantieren, 6 Stunden kristallisieren lassen, abgiefsen, die Kristalle mit 1 l Wasser waschen, trocknen wägen und eine, dem Volumen des angewandten Wassers entsprechende Menge Bitartrat (wie zu bemessen ? B.) hinzuaddieren, um den gelöst gebliebenen Teil des letzteren berücksichtigen zu können. Es wird hinzugefügt, dafs das Verfahren selbstredend keine brauchbaren Resultate liefern könne.

SCHEURER-KESTNER[6] bezeichnet die Methode als sehr unsicher. Seine Wiedergabe des Prozesses ähnelt der vierten der obigen Beschreibungen.

---

[1] *Chem. techn. Centralanzeiger.* 1885. 775.
[2] *Rep. f. anal. Chemie.* 6. 245.
[3] Vgl. beispielsweise *Chemikerztg.* 9. (1885.) 156. 10. (1886.) 431.
[4] *Diction. des altérations et falsifications des substances alimentaires, médicamenteuses et commerciales.* 6. édition. (1882.) 1289.
[5] J. POST, *Traité d'analyse chimique appliquée aux essais industriels.* Traduit par L. GAUTIER et P. KIENLEN. (1884.) 913.
[6] l. c. und in WURTZs *Dictionnaire de chimie pure et appliquée.* S.-Z. 3. (1878.) 235.

Da bei diesem Verfahren das aus der nur abdekantierten Flüssigkeit auskristallisierende Bitartrat einfach gewogen und nicht auch acidimetrisch analysiert wird, so werden nicht selten in Suspension gebliebene fremde Stoffe (vgl. SCHEURER-KESTNER in WURTZ etc.) als Bitartrat mit in Anrechnung kommen, zumal bei Hefeanalysen, da bei solchen das Absitzen der unlöslichen Materien viel schwieriger als bei Weinsteinen erfolgt. Das Durchgießen des heißen Hefeauszuges durch ein sehr feines Sieb wird diesem Mißstande nicht immer völlig abhelfen. Ich weiß nun zwar nicht, ob die Methode „à la casserole" für Hefen von RÖHRIG selbst ebenfalls empfohlen worden ist, doch gibt sie BAUDRIMONT auch für solche an, und außerdem ist es mir bekannt, daß mancher Chemiker, namentlich in Frankreich, das Verfahren auch auf Hefen anwendet.

Als ein Vorzug dieser Methode zur Bitartratbestimmung gegenüber der Mehrzahl der übrigen ist immerhin hervorzuheben, daß bei ihr wenigstens versucht wurde, das saure weins. Kalium als solches zu isolieren.

Was die Korrektion von 10 p. z. anbelangt, so kann dieselbe selbstredend nur innerhalb engster Temperaturgrenzen gelten, da bekanntlich[1] die Löslichkeit des Kaliumbitartrats im Wasser ziemlich stark mit der Temperatur veränderlich ist.

Zur Umgehung hierdurch bedingter Fehler wäre es am rationellsten und bei gipsfreien Materialien (siehe weiter unten) wohl auch ziemlich korrekt, entweder jedesmal einen vollständigen Parallelversuch mit reinem Weinstein und unter Berücksichtigung des Volumens der Mutterlauge anzustellen oder zu bestimmen, wieviel Bitartrat bei annähernd gleichen Versuchsbedingungen in reinem Wasser gelöst bleibt. Für den letzteren Zweck würde es genügen, eine beliebige Menge reinen Weinstein mit 50 bis 100 Teilen destilliertem Wasser einige (z. B. 10) Minuten zu kochen, die Flüssigkeit gleichzeitig mit dem eigentlichen Versuche stehen zu lassen, zur Zeit der Dekatantion der Mutterlauge von letzterem zu filtrieren und in einem gemessenen Volumen (100 ccm) titrimetrisch das gelöst gebliebene saure weins. Kalium zu bestimmen. Aus dessen Betrag könnte dann wohl die beim Hauptversuche in der zu messenden Mutterlauge verbliebene Bitartratmenge hinreichend genau berechnet werden.

Die Wichtigkeit der Anwendung einer dieser beiden Modifizierungen des Verfahrens erläutert folgendes Beispiel: Gesetzt das Kristallisieren habe bei einer Temperatur von ca. 28—29° C. stattgefunden und das Volumen der Mutterlauge 1 l betragen. Vernachlässigen wir das in die Waschwässer übergegangene Kaliumbitartrat, so würden in dem Liter Wasser zufolge früher[2] von mir mitgeteilter Versuche etwa 8,54 g saures weins. Kalium gelöst bleiben. Betrug dagegen die Kristallisationstemperatur nur ca. 11,5—13,5°, so würde jenes Liter Mutterlauge nur ungefähr 4,10 g Bitartrat zurückhalten. Im ersteren

---

[1] Vgl. hierüber z. B. V. BABO und PORTELE, *Ztschr. anal. Chem.* 22. (1883.) 109. A. BORNTRÄGER, daselbst. 25. (1886.) 334. 336.

[2] *Ztschr. anal. Chem.* 25. (1886.) 334.

Falle müfste somit das erhaltene Gewicht um etwa 4,44 g unter dem im zweiten Falle sich ergebenden bleiben. Hätte demnach unter den ersteren Temperaturbedingungen ein Weinstein 40 g, unter den letzteren ein andres Muster dieselbe Menge an Kristallen geliefert, so würde in Wahrheit das erste Material etwa 2 (40 + 8,54) = 97,08 p. z., das zweite ungefähr 2 (40 + 4,10) = 88,20 p. z. Bitartrat enthalten haben, während sich bei Aufserachtlassen der Temperaturverhältnisse und unter Anwendung der üblichen Korrektion von 10 p. z. für beide Produkte 90 p. z. ergeben hätten.

Aus einer von v. BABO und PORTELE[1] ausgearbeiteten Löslichkeitstabelle des Weinsteins in Wasser würden sich sogar noch gröfsere Differenzen in den Resultaten berechnen.

Bei dem in der angedeuteten Weise abgeänderten Verfahren „à la casserole“ wäre zweckmäfsig das Waschen der Kristalle mit einem Teile jener, unter gleichen Bedingungen bereiteten, gesättigten reinen Weinsteinlösung vorzunehmen. Da die schliefslich den Kristallen anhaftende Waschlösung annähernd so viel Prozente Bitartrat als die ursprünglich aufgesaugte Mutterlauge enthalten wird und ihr Volumen nur gering ist, so könnte man die Masse nach gutem Abtropfenlassen unbeschadet direkt, d. h. ohne schliefsliches Nachwaschen mit reinem Wasser, trocknen.

Eine sehr wichtige Fehlerquelle bei der Methode besteht ferner in folgendem.

Zufolge der Litteraturangaben[2] wird neutrales weins. Calcium ($C_4H_4CaO_6 . 4H_2O$) von 350 (CASSELMANN[3]) bis 352 (MOHR[4]) resp. 600 Tln. (GMELIN-KRAUT, 5 [Organ. Chem. 2] 396) kochendem Wasser, leicht dagegen von Kaliumbitartratlösung aufgenommen. Es war daher die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, dafs die bei der Kasserolemethode sich ergebenden Kristallisationen, sofern calciumtartrathaltige Materialien der Analyse unterzogen würden, erhebliche Mengen dieses Salzes enthalten könnten. Hierdurch müfste natürlich das Rendement zu hoch ausfallen, da ja bei dem fraglichen Verfahren die erhaltenen Kristalle nicht weiter untersucht werden.

Zur Entscheidung dieser Frage angestellte Versuche haben meine Vermutungen vollständig bestätigt, wie sich aus dem nachfolgenden ergeben wird.

Das zu dem vorliegenden Zwecke dienende saure weins. Kalium bestand aus einem einmal umkristallierten Cremor tartari, welcher nicht bestimmbare Spuren Calcium, Schwefelsäure und Chlor enthielt (im Verkohlungsrückstande von je 4 g geprüft). Aufserdem verbrauchte die Substanz (je 2,5 g) bei je doppelt ausgeführter Analyse nach dem Verkohlen quasi genau ebensoviel ccm Normalsäure[5] (13,27), wie vorher

---

[1] *Ztschr. anal. Chem.* **22.** (1883.) 109.
[2] WURTZ, *Dictionnaire* etc. S.-Z. Bd. III. (1878.) 218.
[3] *Jahresbericht der Chemie* u. s. w. f. 1855. 475.
[4] Idem f. 1865. 393.
[5] Die Normalsäure war zweimal mit wasserhellem, bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknetem Kalkspat (Doppelspat) kontrolliert und von quasi genau richtiger Stärke befunden worden. 1g $CaCO_3$ verbrauchte 20,02 und 20,04 ccm der Säure statt 20,00 ccm.

Normalalkalilauge (13,29), sie war also auch frei von neutralem Kaliumtartrat. 2,5 g chem. reines Bitartrat[1] sättigten, laut gleichfalls je doppelt ausgeführter Analyse, direkt 13,30 ccm Normallauge, verkohlt 13,28 ccm Normalsäure. Hiernach war jener gereinigte Cremor tartari als genügend rein für den vorliegenden Zweck zu erachten.

Das benutzte reine weins. Calcium bereitete ich in folgender Weise. Eine klare Seignettesalzlösung wurde mit einer, durch Salzsäure nach dem Filtrieren genau neutralisierten Lösung von Chlorcalcium puriss. gefällt, der rasch kristallinisch werdende Niederschlag mit Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion gewaschen, dann mit Alkohol und Äther abgespült, mehrere Stunden bei 50—60° getrocknet.

Die Analyse des Salzes ergab die folgenden Resultate:

a. Durch Glühen von je 2,0 g desselben (nach und auch ohne Befeuchten mit aschefreier Zuckerlösung[2]), zuletzt vor dem Gebläse, ergaben sich Rückstände, welche als Calciumoxyd berechnet

15,56 und **15,55** p. z. Calcium

entsprachen.

Durch Lösen der Glührückstände in verdünnter Salzsäure, Alkalischmachen mit Ammoniak, Abfiltrieren geringer Niederschläge (Thonerde aus der Ammoniaklösung?), Fällen mit oxals. Ammonium etc. und heftiges Glühen der Niederschläge resultierten Calciumoxydmengen, deren Gewichte

15,49 und **15,48** p. z. Calcium

entsprachen.

Die Formel $C_4H_4O_6Ca \,.\, 4H_2O$ verlangt 15,38 p. z. Calcium.

b. Nach der, von mir etwas modifizierten Oxalsäuremethode wurden in dem Salze **57,59** statt 57,69 p. z. Weinsäure gefunden.[3]

Über den durch Calciumtartratgehalt von Hefen und Weinsteinen bedingten Fehler bei der Kasserolemethode.

Bei den einschlägigen Versuchen wurden je 50 g des oben besprochenen Weinsteins mit und ohne Zusatz von je 5 g des obigen weins. Calciums in 1100 ccm siedendem Wasser (Porzellanschale) eingetragen, sodann wurde 10 Minuten gekocht, 2 Minuten absitzen gelassen, vorsichtig von den sehr geringen Rückständen abdekantiert und in 2 malen mit im ganzen etwa 150 ccm Wasser nachgekocht, die letztere Flüssigkeit ebenfalls abgegossen und mit der Hauptmenge vereinigt. Das Abgieſsen lieſs sich stets bis fast auf den letzten Tropfen ohne Fortführen von Ungelöstem bewerkstelligen, abgesehen von der obenauf schwimmenden Salzhaut (Weinstein). Die Flüssigkeit lieſs man, ohne umzurühren, über Nacht stehen, stieſs die Kristalldecke möglichst hinunter und goſs durch ein kleines, samt der Schale gewogenes Filter thunlichst vollständig ab. Die Kristalle wurden bei

---

[1] A. BORNTRÄGER, *Ztschr. anal. Chem.* **25.** 333.

[2] SOXHLET zufolge WEIGERT, *Ztschr. anal. Chem.* **23.** (1884.) 357.

[3] S. meine zweite Abhandlung über die direkte Bestimmung der Weinsäure in Hefen und Weinsteinen, *Ztschr. anal. Chem.* 1887.

den unter Zusatz von weins. Calcium gemachten Versuchen einige male mit einem Teile der Mutterlaugen der andern Versuche, unter möglichster Vermeidung von Temperaturveränderungen, gewaschen, möglichst kurze Zeit auf dem Wasserbade getrocknet und in der Schale selbst gewogen.

In den gemessenen unvermischten Mutterlaugen jedes einzelnen Versuches bestimmte ich acidimetrisch das gelöst gebliebene Bitartrat (in je 100 ccm).

In den unter Anwendung von weins. Calcium resultierten Kristallen wurde einerseits (in je 2,5 g) acidimetrisch das saure weins. Kalium, anderseits gewichtsanalytisch das Calcium bestimmt, welches ich dann auf weins. Calcium (+ $4H_2O$) umrechnete. Zur Calciumbestimmung wurden je 5 g der Kristalle verkohlt, ausgelaugt, die rückständige Kohle völlig verascht, sodann samt dem ersten wässerigen Auszuge mit Salzsäure bis zum Austreiben der Kohlensäure gekocht, die saure Flüssigkeit mit NH_3 versetzt etc., das Calcium als Oxalat gefällt und als Oxyd gewogen.

Bei allen Versuchen mit weins. Calcium überzeugte ich mich davon, daſs 10 g der erhaltenen Kristalle nach dem Pulvern sich bei 10 Minuten Kochen wieder klar in 200 ccm Wasser (i. e. 55 g auf 1100 ccm) lösten, obgleich das in jenen enthaltene weins. Calcium grob kristallinisch war. Da anderseits 1 g des ursprünglichen fein kristallinischen und sorgfältig gepulverten weins. Calciums von 250 ccm Wasser (i. e. 5 g auf 1250 ccm) bei 10 Minuten Kochen bei weitem nicht vollständig aufgenommen wurde, so ist die Angabe[1] richtig, daſs Kaliumbitartrat die Löslichkeit des weins. Calciums im Wasser stark erhöhe.

Die nebenstehende Tabelle I enthält die einzelnen, bei den Versuchen erhaltenen Daten.

Bei allen, ohne weins. Calcium angestellten Bestimmungen harmonierte die Summe vom Gewichte des auskristallisierten und des gelöst gebliebenen Bitartrats, wie zu erwarten, für den vorliegenden Zweck hinreichend genau mit dem angewandten Quantum (50 g) desselben überein.

Dagegen ergab stets, wenn 5 g weins. Calcium zugesetzt worden waren, die Summe der Gewichte der Kristalle und des gelöst gebliebenen Bitartrats erheblich zu hohe Zahlen. Indessen stimmte im letzteren Falle, wie leicht verständlich ist, die Summe der in den Kristallisationen acidimetrisch bestimmten und der in der Mutterlauge vorhandenen Bitartratmenge in befriedigender Weise zu dem in Anwendung gebrachten Gewichte dieses Salzes.

Wurde anderseits die Summe gebildet aus den acidimetrisch bestimmten Bitartratgehalten der Krsitalle und dem, nach der Calciumbestimmung auf die Formel $C_4H_4O_6Ca . 4H_2O$ berechneten Gehalten der Kristallisationen an weins. Calcium, so überstieg diese Zahl das

---

[1] In WURTZs *Dictionnaire* etc. (1878.) S. 218 steht, daſs Kaliumbitartrat das weinsaure Calcium leicht löse. Dieselbe Angabe findet sich im GMELIN-KRAUT 5. (*Organ. Chem.* 2.) 396.

direkt gefundene Gewicht der Kristalle stets um mehrere Zehntel eines Grammes.

Der letztere Umstand erklärt sich aus der, schon von WARINGTON[1] konstatierten, mit den Angaben mehrerer Autoren[2], sowie älterer[3] und später[4] erschienener Handbücher kontrastierenden und neuerdings von mir als richtig erkannten Thatsache, dafs weins. Calcium (+ $4H_2O$) schon bei 100° einen erheblichen Teil seines Wassergehaltes einbüfst. Auf diesen Punkt werde ich an andrer Stelle näher eingehen. Hier erwähne ich nur noch, dafs in ungefährer Übereinstimmung mit WARINGTONS Bestimmung reines weins. Calcium (+ $4H_2O$) in 7 Stunden bei 100° schon ca. 16 p. z. Wasser abgab.

Tabelle I.

Datum	Weins. Calcium angewandt g	Kristallisationen				Bitartrat gelöst geblieben g
		Gewicht g	darin enthalten			
			Bitartrat g	Calcium g	Weins. Calcium (+$4H_2O$) g	
17./3.	—	45,3	(45,3)	—	—	4,71
22./3.	—	44,3	(44,3)	—	—	5,61
"	5	48,5	44,2	0,6997	4,5530	5,66
24./3.	—	44,5	(44,5)	—	—	5,33
"	5	49,2	45,4	0,6612	4,2978	4,78
29./3.	—	44,4	(44,4)	—	—	5,31
31./3.	—	44,4	(44,4)	—	—	5,43
3./4.	—	45,3	(45,3)	—	—	4,69
"	5	49,1	45,4	0,6039	3,9260	4,50
4./4.	—	45,0	(45,0)	—	—	5,01
"	5	48,7	44,5	0,6925	4,5013	5,44

Meine in Tabelle I mitgeteilten Versuche lehren, dafs die Analyse eines viel Calciumtartrat führenden Musters nach der Methode „à la casserole“ falsche Werte liefern mufs, sofern man nicht in den Kristallen acidimetrisch noch den wahren Weinsteingehalt feststellt. Damit würde aber ein Hauptvorzug dieser Methode, nämlich die rasche und einfache Ausführbarkeit, verloren gehen, sie also an praktischer Anwendbarkeit wesentlich einbüfsen und um so mehr der weiterhin zu besprechenden Methode von KLEIN nachzusetzen sein.

Man wird meinen vorstehenden Auseinandersetzungen vielleicht entgegen halten, dafs doch auch das mit dem Bitartrat auskristallisierende weins. Calcium ein wertvolles Produkt, obiger Fehler daher

---

[1] *Journ. of the Chem. Society.* 28. (1875.) 946.
[2] MARTENSEN, *J.-B. f.* 1869. 936. DOTTO-SCRIBANI, *Gazz. chim. ital.* 8. (1878.) 511.
[3] GMELIN-KRAUT, 5. (*Organ. Chem.* 2.) pag. 396.
[4] WURTZ, *Dictionnaire* etc. S.-Z. (1878.) 3. 213.

nicht belangreich sei. Darauf wäre zu erwidern, daſs weins. Calcium (+ $4H_2O$) nur 57,69, Kaliumbitartrat aber 79,79 p. z. Weinsäure enthält, daſs also von einer kommerziellen Gleichwertigkeit der beiden Salze selbst dann nicht die Rede sein könnte, wenn die als Calciumsalz vorhandene Weinsäure den nämlichen Preis erzielte, wie eine gleiche Menge der in Form von saurem weins. Kalium vorliegenden.

Es interessierte mich noch, zu wissen, wie sich ein Gemisch von Weinstein und Gips bei der Methode „à la casserole" verhalten würde.

Zur Erreichung dieses Zieles verfuhr ich mit 50 g reinem Bitartrat, das eine mal ohne, das andre mal mit Zusatz von 6,5 g Gips[1], in der oben angegebenen Weise. Auch hier wurden im letzteren der beiden Fälle die Kristalle mit einem Teile der Mutterlauge des andren Versuches wiederholt gewaschen.

I. Bei dem Versuche ohne Gips resultierten 42,85 g an Kristallen und die Mutterlauge enthielt noch 6,93 g Bitartrat.

II. Unter Anwendung von Gips ergaben sich 41,80 g an Kristallen, welche in der nachfolgenden Weise analysiert wurden.

a. Bestimmung des Kaliumbitartrats durch direkte acidimetrische Titrierung in der Hitze.

Je 2,5 g verbrauchten 11,97 und 12,01 ccm Normallauge, entsprechend 2,2541 g Bitartrat. Die Gesamtmenge der Kristalle enthielt also 37,69 g Kaliumbitartrat, entsprechend 30,08 g Weinsäure.

b. Bestimmung der Totalweinsäure.

Je 2,5 g wurden sehr fein gepulvert, mit ca. 30 ccm Wasser und 10 ccm einer 20 g des Salzes in 100 ccm enthaltenden Lösung von kohlens. Kalium[2] 1 Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, das Ganze nach dem Erkalten auf 100,5 ccm gebracht, 50 ccm vom Filtrate auf etwa 10 ccm verdampft, 2 ccm Eisessigsäure hinzugesetzt, 5 Minuten gerührt, 100 ccm Alkohol von 98 p. z. hinzugefügt, wieder 5 Minuten gerührt, nach dem Stehen über Nacht filtriert und der Niederschlag mit demselben Alkohol gewaschen.

Die Fällungen verbrauchten 6,46 und 6,48 ccm Normallauge, entsprechend 0,9705 g Weinsäure in 1,25 g Substanz, somit 32,45 g in der Totalmenge der Kristalle.

c. Bestimmung der Schwefelsäure.

5 g Substanz habe ich vorsichtig verkohlt, mit Wasser ausgelaugt, den Rückstand verascht, sodann mit dem Auszuge vereinigt, das Ganze mit überschüssiger Salzsäure zum Austreiben der Kohlensäure gekocht, filtriert und mit Chlorbaryum gefällt. Den geglühten Niederschlag unterzog ich dem von FRESENIUS[3] vorgeschriebenen Reinigungsverfahren mit Salzsäure.

Resultat........0,0200 g $BaSO_4$,
entsprechend 0,0148 g $CaSO_4 . 2$ aq.
pro 5 g Substanz, also 0,1237 g in der gesamten Kristallisation.

---

[1] Entsprechend 11,5 p. z. der Totalmasse. WARINGTON, l. c. pag. 973, Anm. 1, fand in spanischen Hefen von gegipsten Weinen höchstens 13 p. z. Gips.

[2] Es ist dies die (etwa modifizierte) Methode von GOLDENBERG, GEROMONT & CO., *Ztschr. anal. Chem.* **22.** (1883.) 270.

[3] *Quantit. Analyse.* 6. Aufl. Bd. **1.** pag. 392.

Da die 41,8 g Kristalle 32,45 g Weinsäure und davon 30,08 g in Form von Bitartrat enthielten, so waren 2,37 g der Säure als Calciumsalz vorhanden, woraus sich 4,11 g weins. Calcium (+ $4H_2O$) berechnen.

Die Kristalle enthielten also

37,69 g	Bitartrat
4,11 g	weins. Calcium (+ $4H_2O$)
0,12 g	schwefels. Calcium (+ $2H_2O$)
Summe 41,92 g	

statt des direkt gefundenen Gewichtes von 41,80 g.

Der beim 10 Minuten langen Kochen der 50 g Bitartrat und 6,5 g Gips mit 1100 ccm Wasser etc. gebliebene Rückstand war fein kristallinisch und hatte ganz das Aussehen des weins. Calciums. Demgemäſs verhielt er sich auch beim Erhitzen genau wie letzteres. Die Asche war nahezu schwefelsäurefrei. Es lag also in der That fast reiner weins. Kalk vor.

Die Mutterlauge von den mit Gips erhaltenen Kristallen reagierte viel stärker sauer als diejenige von dem Versuche ohne Gips. Ihre totale Acidität entsprach 10,5 g Bitartrat oder 8,38 g Weinsäure, es war also offenbar neben saurem weins. Kalium auch freie Säure vorhanden. Letztere war Weinsäure und nicht Schwefelsäure, denn mit einigen Tropfen einer Lösung von Violett Poirrier (Dimethylanilinviolett) ergab die Mutterlauge keinen ausgesprochen blauvioletten Ton. Es scheint nach vorstehendem, daſs bei dem Kochen des Gemisches von Weinstein und Gips mit Wasser in ziemlich starkem Maſse die Reaktion

$$2C_4H_5O_6K + CaSO_4 = K_2SO_4 + C_4H_4O_6Ca + C_4H_6O_6$$

vor sich gegangen war.

Der Rückstand war dementsprechend fast reines weins. Calcium neben wenig Sulfat. Die Kristallisation bestand aus Kaliumbitartrat, neutralem weinsauren Calcium und sehr wenig Gips. Die Mutterlauge enthielt wahrscheinlich schwefels. Kalium, freie Weinsäure, saures weins. Kalium, sowie die Calciumsalze der Weinsäure und Schwefelsäure. Die Flüssigkeit ergab die Reaktionen auf Calcium, Schwefelsäure und Weinsäure in sehr kräftiger Weise.

Nach den zuletzt aufgeführten Versuchen übt die Gegenwart von 11,5 p. z. Gips einen bedeutenden Einfluſs auf die Ausbeute an wirklichem Bitartrat unter den bei der Kasserolemethode obwaltenden Bedingungen aus.

In wiefern die Resultate des in vorstehender Weise von mir angewendeten Verfahrens „à la casserole“ bei stark gipshaltigen Materialien mit den in einem kontinuierlichen Fabrikbetriebe erhaltenen übereinstimmen werden, darüber kann nur eine längere praktische Erfahrung entscheiden.

(Fortsetzung folgt.)

Rom. Arthur Bornträger.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Chemische Untersuchungen über die Seide, von F. Anderlini. Verf. fand, daſs der in heiſsem Wasser lösliche Teil der Rohseide je nach einem kurze Zeit oder 7—8 Stunden fortgesetzten Kochen abweichende Eigenschaften zeigt. Um eine Veränderung der ursprünglichen Substanz zu vermeiden, suchte Verf. dieselbe bei niedrigerer Temperatur aus den Cocons zu extrahieren. Bei 25—30° traten bald Bakterien auf, bei 50—60° drang das Wasser zu langsam ein. Auch nach vorheriger Behandlung mit warmem Alkohol ging die Auslaugung mit Wasser bei 55° noch sehr langsam von statten. Nach acht mal je einwöchentlichem Digerieren nahmen neue Wassermengen immer noch etwas Lösliches aus den Cocons auf. Anderseits wurde erst durch achtmaliges je dreistündiges Kochen nahezu alles Lösliche entfernt. Die bei 50—60° bereiteten Auszüge wurden unfiltriert bei 70—80° stark eingedampft, später filtriert, die stark sauren Filtrate mit Alkohol von 90° gefällt. Den Niederschlag wusch man so lange mit Alkohol von 85 p. z., bis die zum dünnen Sirup eingeengte Waschflüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigte. Der getroknete Niederschlag wurde in Wasser gelöst, die Solution mit neutralem essigsauren Blei unter Abkühlung auf etwa 0° vorsichtig völlig ausgefällt. Aus dem Filtrate fällte man den vorhandenen Kalk mit oxalsaurem Ammonium, fügte dann Alkohol hinzu und wusch den Niederschlag erst mit 85 grädigem, dann mit absolutem Alkohol, zuletzt mit Äther. Zur Reinigung wurde die Fällung noch wiederholt in Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und in vorstehender Weise gewaschen. Die so gewonnene Substanz unterscheidet sich erheblich von der seitens der verschiedenen Autoren durch Auskochen des Cocons erhaltenen. Jene bildet ein leichtes, geruchloses, sehr leicht in kaltem Wasser lösliches Pulver. Durch Abdampfen einer solchen Lösung resultiert eine transparente, flüssige, lichtbrechende, in kaltem Wasser etwas langsam sich lösende Masse. Diese Substanz bezeichnet Vf. mit α. Einen im Bleiacetatniederschlag enthaltenen weiteren Körper (β) isolierte er in folgender Weise. Jener Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff und Wasser in der Hitze zerlegt, das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft, mit überschüssigem absoluten Alkohol gefällt, der getrocknete Niederschlag mit Wasser aufgenommen, die Solution mit neutralem essigsauren Blei genau ausgefällt, das Niederfallende wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat bis zu einem Gehalte von etwa 2 p. z. eingeengt und mit 20 Volumen starkem Alkohol gefällt. Reste des Körpers α werden dabei niederschlagen und können abfiltriert werden, während die ablaufende Emulsion beim Eindampfen Flöckchen der Verbindung (β) gibt. Diese bildet nach dem Waschen mit Alkohol, Äther und nach raschem Trocknen ein weiſses, leichtes, hygroskopisches Pulver. Dasselbe löst sich leicht und mit entschieden saurer Reaktion in kaltem Wasser. Bei dem anfänglichen starkem Einengen der wässerigen Conconauszüge scheidet

sich eine unlösliche Masse aus, welche sich nach langem Waschen mit kaltem Wasser gröſstenteils bei mehrstündigem Kochen löst. Man versetzte die Solution mit wenig neutralem Bleiacetat, behandelte die Fällung mit heiſser verdünnter Salzsäure, wusch den Rückstand mit kaltem Wasser, löste ihn in schwach alkalischem Wasser, säuerte das Filtrat kaum mit Essigsäure an und fällte mit Alkohol. Der mit heiſsem und kaltem Alkohol, sowie Äther gewaschene Körper wurde γ genannt. Derselbe ist amorph, stark gefärbt, in kaltem Wasser nicht, in heiſsem, in Essigsäure und verdünnten Alkalien in der Kälte löslich. Das von der Bleifällung dieses Körpers resultierende Filtrat gibt nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff mit Alkohol eine voluminöse Fällung, welche nach dem Trocknen in kaltem Wasser nur aufquillt, in heiſsem sich löst. Auſser den aufgeführten enthält die Seide noch mehrere lösliche Stoffe. Von den ersteren stellte Vf. in einer Tabelle die chemischen Reaktionen zusammen. (*Atti R. Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti.* [6] 5. 311—23. [6. u. 7. Febr.] Padova, Istituto di chimica generale dell' Universita. *Chem. Centralbl.* 941.)

Druckfehler-Berichtigung.

In dem Artikel „Milch-Untersuchungen“ von Dr. R. Frühling (diese Zeitschrift No. 35 v. 3. Sept. c.) ist auf Seite 522, Zeile 8 von unten, an Stelle „Wolters, daselbst 6 . . . . 13,4—3,0“ zu lesen „Wolters, daselbst 6 . . . . 13,4—3,9.“

Kleine Mitteilungen.

Nickelklischees, von Hubert Steinach. Die Herstellung solcher Klischees, die wir zuerst auf der elektrischen Ausstellung in Paris sahen, ist noch eine wenig geübte. Die groſse Härte des Nickels und die Unempfindlichkeit gegen verschiedene Farben geben denselben in manchen Fällen schwerwiegende Vorteile gegenüber den Kupferklischees. Eine Vernickelung des Kupferklischees allein ist aber nicht ausreichend; die Vernickelung darf, um die Feinheit nicht zu verderben, nur schwach sein und ist deshalb von kurzer Dauer. Leider ist nun die Herstellung der Nickelklischees etwas umständlich, denn auf der graphierten Wachs- oder Guttaperchaform wächst nur Kupfer, oder höchstens noch bei besonderer Vorsicht ein Edelmetall an. Man muſs deshalb zu folgenden Hilfsmitteln schreiten: Von einem schwachen galvanischen Kupferpositiv wird ein schwaches Kupfernegativ hergestellt. Dasselbe wird wieder mit Silber überzogen, d. h. nur weiſs gemacht und anlaufen gelassen, oder auf irgend eine Weise die Oberfläche in Schwefelsilber oder besser Jodsilber umgebildet. Dieses Negativ hängt man in ein schnell arbeitendes Nickelbad und läſst einen papierdünnen Nickelniederschlag anwachsen. Darauf gibt man das Klischee in ein Kupferbad und verstärkt es mit Kupfer bis zur gewünschten Stärke. Das erhaltene Positiv läſst sich leicht von dem Negativ trennen und wird wie gewöhnlich fertiggestellt. Man erzielt auf diese Weise ein absolut scharfes Klischee, dessen oberste, beliebig starke Schicht Nickel ist. Solche Klischees vertragen die stärksten Auflagen und sind gegen Farben unempfindlich. (*Bayr. Ind.- u. Gewbl.* 1887. 260. *Ind.-Bl.* 1887. 214.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 38. VII. Jahrgang. 24. September 1887.

Vereinsnachrichten.

Zum Eintritt in den Verein hat sich gemeldet:

Herr Dr. FERD. FISCHER, Chemiker in Hannover, Alleestraße 9.

Original-Abhandlungen.

Zur Bestimmung des Kaliumbitartrats in Weinhefen und Weinsteinen.

(Fortsetzung.)

Über die indirekten Methoden zur Ermittelung des Bitartratgehaltes in Weinsteinen und Hefen.

Von solchen Verfahren sind mir die folgenden bekannt geworden, welche grofsenteils ursprünglich nur für Weinsteine empfohlen, später aber vielfach von andern auch auf Hefen angewandt und zu deren Analyse vorgeschlagen wurden.

PERRENS[1] (1867) wog die nach dem Verkohlen von 10 g der Hefe in Wasser löslichen Salze derselben und rechnete deren Gewicht als kohlens. Kalium auf Kaliumbitartrat um.

Eine weitere Methode[2] bestand darin, dafs man aus dem, mit Hilfe von Platinchlorid bestimmten Kaliumgehalte der Muster die Menge des sauren weins. Kaliums ableitete.

Bei einem dritten Verfahren[3], welches SCHEURER-KESTNER (l. c.) BRESCIUS (1860) zuschreibt, wurde der filtrierte wässerige Auszug des

[1] Zufolge BAUDRIMONT l. c. pag. 1290.
[2] Von WARINGTON l. c. 959 bei der indirekten Methode A aufgeführt.
[3] Von WARINGTON (daselbst) bei der indirekten Methode B angegeben.

verkohlten Materials mit Normalsäure titriert und das so gefundene kohlens. Kalium auf Bitartrat umgerechnet.

Zu diesen drei Methoden ist zu bemerken, was auch teilweise bereits von andrer Seite[1] geschehen ist, daſs bald die eine, bald die andre, und in vielen Fällen alle drei bei Hefen, gipshaltigen Materialien, in Zersetzung begriffenen[2] Hefen oder mit Hefe vermischten Weinsteinen, sowie bei geschehener sachkundiger Verfälschung unverdorbener Materialien (mit sauren oder neutralen anorganischen Alkali-, speziell Kalisalzen, oder organischen Alkalisalzen etc.) völlig im Stiche lassen, indem alsdann je nach der Natur der Zusätze der Gehalt der verkohlten Masse an in Wasser löslichen Salzen resp. an Kalium bezw. endlich an in Wasser löslichen, alkalisch reagierenden Substanzen keinen sicheren Anhalt zur Ableitung des Bitartratgehaltes der Muster bietet.

Bei der ersten und dritten indirekten Methode kommt noch hinzu, daſs bei gipshaltigen Materialien das beim Verkohlen gebildete Kaliumkarbonat sich in Gegenwart von Wasser mit dem schwefels. Calcium unter Entstehen von Kaliumsulfat und kohlens. Calcium umsetzt (vgl. bei WARINGTON l. c. pag. 961; SCHEURER-KESTNER, *Bull. soc. chim.* **29.** 455, *Zeitschr. anal. Chem.* **18.** 112). Dieser Fehler lieſse sich allerdings durch eine Schwefelsäurebestimmung in dem wässerigen Auszuge des verkohlten Materials reparieren (vgl. R. FRESENIUS l. c. pag. 303), falls dies nicht mit Alkalisulfaten vermischt worden war (B.!). Man würde alsdann das gefundene schwefels. Kalium des Kohleauszuges in die äquivalente Menge kohlens. Salz umrechnen, welches dem direkt gefundenen hinzuzuaddieren und mit diesem in Kaliumbitartrat umzurechnen wäre.

Da aber die so abgeänderte indirekte Methode nicht einfacher ist als eine direkte Bestimmung des Bitartrats nach KLEIN (siehe unten), so ist sie kaum jetzt noch zu empfehlen, zumal sie ja doch immer noch Fehlern und Zweifeln unterworfen bleibt.

Nach WARINGTON (l. c. pag. 962) bilden in Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen Tartrate aus Sulfaten durch Reduktion in reichlicher Menge Sulfide, und zwar schon bei der niedrigen Verkohlungstemperatur des Weinsteins. Ein hieraus erwachsender Fehler läſst sich nach jenem Autor bei der direkten Titrierung der totalen verkohlten Masse durch Behandeln der letzteren mit wässeriger Wasserstoffhyperoxydlösung ausgleichen, aber nur dann, wenn die Ware keinen freien Schwefel (vom Schwefeln der Fässer oder Bestreuen der Trauben mit Schwefel herstammend) enthält, weil letzterer ebenfalls zur Bildung von Sulfiden, und zwar aus den, beim Verkohlen entstehenden Karbonaten, Anlaſs geben, bei der Oxydation somit ein Teil der aus weins. Salzen herrührenden Alkalinität aufgehoben werden würde. Es müſste daher aller freier Schwefel vor dem Verkohlen des Musters entfernt werden (durch Extraktion? B.!).

---

[1] WARINGTON l. c. 960 ff. etc. gab eine ziemlich eingehende Kritik der indirekten Methoden zur Analyse von Weinsteinen und Weinhefen.

[2] HÄRLIN, *Dinglers pol. Journ.* **175.** (1865) 218, beobachtete bei derartigen Gärungen eine rapide Abnahme des Weinsäuregehaltes und das Auftreten leicht löslicher, schwer kristallisierbarer Kaliumsalze.

In wie weit eine Reduktion von Sulfaten das Resultat der ersten und dritten der oben erwähnten indirekten Methoden zur Bitartratbestimmung beeinflussen könne, wird sich erst dann entscheiden lassen, wenn durch besondere Versuche festgestellt sein wird, ob sich unter gewöhnlichen Bedingungen beim Verkohlen und späteren Auslagen von reinen und mit Alkalisulfaten versetzten, calciumhaltigen Hefen und Weinsteinen lösliche Sulfide bilden oder nicht.

Der Einwand OLIVERIS (l. c.), daſs infolge der Umsetzung von kohlens. Kalium mit dem, bei der Rednktion von Gips durch die organischen Substanzen der Hefen entstehenden Schwefelcalcium beim Auslaugen der verkohlten Masse die Alkalinität zu niedrig gefunden werde, ist nicht zutreffend, denn Schwefelkalium sättigt Normalsäure bekanntlich eben so gut wie Kaliumkarbonat. OLIVERI gibt nicht klar an, ob er bei seinen Erwägungen annimmt, daſs die ganze verkohlte Masse oder nur ihr wässeriger Auzug mit Säure titriert werde, mir kommt indessen nach seiner Ausdrucksweise das letztere am wahrscheinlichsten vor. Aber diese Frage hat hier nicht viel zu bedeuten, denn in beiden obigen Fällen würde die, von OLIVERI angenommene Umsetzung des kohlens. Kaliums mit dem Schwefelcalcium ohne Einfluſs auf das Endresultat bleiben.

Bei Anwendung der dritten indirekten Methode auf in Zerzetzung begriffene Materialien, wie solche nicht ganz selten vorkommen (vgl. auch WARINGTON l. c. pag. 957,960), könnte eine Kohlensäurebestimmung in der ursprünglichen Substanz das Resultat nur dann korrigieren (WARINGTON l. c. pag. 960. Anm. 2. 961), wenn es sich entscheiden lieſse, was schwer ausführbar sein dürfte (WARINGTON l. c. pag. 961 bezweifelt die Möglichkeit), in welcher Weise die Kohlensäure zwischen Kali und Kalkerde verteilt ist, d. h. in welchem Mengenverhältnisse sie aus Kaliumbitartrat und aus weins. Calcium herstammt. Aus dem nämlichen Grunde ist auch die, von verschiedenen Seiten[1] vorgeschlagene direkte Berechnung des präexistierenden kohlens. Calciums aus dem Kohlensäuregehalte der ursprünglichen Muster unzulässig (WARINGTON l. c. pag. 960. Anm. 2. 961), wenn man nicht, was doch nur sehr selten der Fall sein dürfte, genau wissen sollte, daſs eine an sich kohlensäurefreie Ware betrügerisch mit kohlens. Calcium verzetzt worden sei. Diese Betrugsart — Zusatz stalaktitischen Calciumkarbonats — erwähnt WARINGTON l. c. pag. 957,960. Anm. 1.

Mit Rücksicht auf die erste und die dritte indirekte Bitartratbestimmungsmethode erwähne ich noch, daſs von andrer Seite[2] davon abgeraten wird, das kohlens. Kalium in der wässerigen Lösung des geglühten Weinsteins (alkalimetrisch?) zu bestimmen, weil mit jenem stets etwas kohlens. Calcium in Lösung gehe.

OLIVERI (l. c.) bestimmt das Kaliumbitartrat in Hefen in folgender, ganz indirekten Weise. Zunächst wird ein salzs. Auszug durch 24 stündiges

---

[1] Vgl. z. B. in GABBAS *Chimica analitica generale ed applicata* (1881.) pag. 593. BOLLEY et KOPP *Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques, appliquées aux arts et à l'industrie.* 4. Aufl. 226. REALE, *Dizionario generale chimico-farmaceutico.* 3. (1875.) 194.

[2] MOHR-CLASSEN, *Titrirmethode.* 6. Aufl. (1886.) 826.

Digerieren von 10 g des Musters mit 40 ccm Wasser und 5 ccm rauchender Salzsäure dargestellt. In der Lösung bestimmt man die Schwefelsäure resp. den Gips durch Titrieren mit Chlorbaryum, in der Hälfte des Filtrates vom schwefels. Baryum einerseits das Calciumoxyd durch Fällen mit oxals. Ammonium aus schwach ammoniakalischer Lösung etc., im Reste die Totalweinsäure durch Fällen mit Chlorcalcium unter partieller Neutralisation mit Natronlauge und späteren Zusatz von Ammoniak in leichtem Überschusse, Calcinieren des erhaltenen weins. Calciums und (unterschiedlich von SCHEURER-KESTNERS Methode der Weinsäurebestimmung l. c.) Überführen in Calciumsulfat, welches gewogen wird. Aus dessen Gewichte berechnet sich die Totalweinsäure des Musters, während der Calciumgehalt der obigen, von Schwefelsäure befreiten Lösung der Menge des vorhandenen schwefels. und weins. Calciums entspricht. Die Differenz zwischen der totalen und der als Calciumsalz vorhandenen Weinsäure entspricht der als Kaliumbitartrat vorliegenden Säure.

Bei dieser Methode mufs in Gegenwart von kohlens. Calcium ohne ergänzende Kohlensäurebestimmung, von welcher OLIVERI nichts sagt, die gefundene Menge des sauren weins. Kaliums zu niedrig, diejenige des weins. Calciums zu hoch ausfallen. Bei in Gärung begriffenen Hefen etc. kann wiederum (siehe oben) eine einfache Kohlensäurebestimmung das Resultat nicht völlig richtig machen, sondern es müfste auch hier getrennt das thatsächlich vorhandene Calcium- und Kaliumkarbonat ermittelt und in Berücksichtigung gezogen werden.

Eine Verfälschung von Hefen etc. mit Oxalaten (KLEIN l. c.) oder Magnesia- und Alkalisulfaten etc. würde die Anwendung der OLIVERIschen indirekten Methode zur Bestimmung des sauren weins. Kaliums (teilweise auch der Totalweinsäure) völlig illusorisch machen

(Fortsetzung folgt.)

Rom. ARTHUR BORNTRÄGER.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure in der Thomasschlacke.

Bei Gelegenheit einer Arbeit[1] über den Gehalt des Grobmehls gegenüber dem des Feinmehls an wirksamer Phosphorsäure in der Thomasschlacke wies ich darauf hin, dafs es gelingt, sämtliche Phosphorsäure dieses Düngemittels durch verdünnte Salzsäure in Lösung zu bringen. Ich sprach schon damals die Vermutung aus, dafs sich darauf ein einfaches Verfahren begründen liefse, die Phosphorsäure in der Thomasschlacke quantitativ zu ermitteln. — Meine weiteren Untersuchungen haben nun jene Vermutung bestätigt, zugleich aber auch gezeigt, dafs die BRUNNEMANNsche Methode, auf deren Übelstände[2] ich schon bei jener Gelegenheit hinwies, die ich im übrigen aber als eine

[1] *Rep. d. anal. Chem.* 7. 469.
[2] *a. a. O. pag.* 474.

Methode bezeichnete, welche ausgezeichnete Resultate liefere, doch nicht ganz fehlerlos ist, bei derselben vielmehr stets ein, wenn auch nur sehr geringer Teil der Phosphorsäure sich der Bestimmung entzieht. —

Bei der Thomasschlacke von Hösch hatte ich gezeigt, daſs durch verdünnte Salzsäure (spez. Gew. = 1,025; verd. 1:8), wenn ich 50 ccm derselben 24 Stunden lang in der Kälte auf 1/2 g Thomasschlacke im Becherglase unter zeitweiligem Umrühren einwirken lieſs, eine gleiche Menge Phosphorsäure in Lösung gegangen war, wie nach dem Brunnemannschen Verfahren, und zwar nicht nur bei dem Gesamtprodukt, sondern auch bei dem Grobmehl und Feinmehl. Ich hatte damals folgende Resultate zum Belege angegeben:

Gehalt an Phosphorsäure in Prozenten.

A nach Brunnemann. B nach meiner Methode.

	A	B
Gesamt	18,11	17,99
	18,13	18,10
Feinmehl . . .	18,30	18,33
	18,30	18,30
Grobmehl . . .	17,47	17,49
	17,39	17,38

Wie man sieht, sind die Resultate nach beiden Methoden vollständig dieselben, indessen, wie ich jetzt gesehen habe, nur zufälligerweise. Bei der Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf Thomasschlacke löst sich ganz allmählich der gröſste Teil der letzteren auf; es bleiben nur ein bei den verschiedenen Schlacken sehr verschiedener Rest von Kohle und geringe Spuren von Kieselsäure zurück; der bei weitem gröſste Teil der Kieselsäure dagegen geht mit in Lösung. Ich hatte aus dieser Lösung, nachdem ich sie in eine salpetersaure übergeführt hatte, direkt die Phosphorsäure mit Molybdän gefällt, und war mir dadurch, daſs ich nicht vorher die Kieselsäure abgeschieden hatte, ein kleiner Teil der Phosphorsäure verloren gegangen. Durfte ich mir auch für meine damaligen Untersuchungen, die nur zu dem Zwecke angestellt waren, die verschiedene Löslichkeit der Phosphorsäure im Grobmehl gegenüber der im Feinmehl zu finden, diese Erleichterung gestatten, da es mir nur darauf ankam relative Zahlen zu erhalten, so war dies doch absolut unzulässig, sobald es sich um eine quantitative Ermittelung der überhaupt vorhandenen Phosphorsäure handelte. Ich habe gezeigt[1], daſs die Anwesenheit geringer Spuren von Kieselsäure auf die Bestimmung der Phosphorsäure ohne jeden Einfluſs bleibt, sofern man nur genügend lange den Molybdänniederschlag auswäscht, wenn aber, wie hier, fast der ganze Gehalt der Thomasschlacke an Kieselsäure mit in Lösung geht, ist ein Verlust an Phosphorsäure unvermeidlich, sofern man eine Abscheidung der ersteren unterläſst.

Ich habe deshalb meine Bestimmungen wiederholt und bin bei der Abscheidung der Kieselsäure zu andern, höheren Resultaten

[1] *a. a. O. pag.* 475.

gelangt. Zufälligerweise deckt sich nun der Verlust an Phosphorsäure bei der Thomasschlacke von Hösch, wenn man nach meiner Methode ohne Abscheidung der Kieselsäure arbeitet, mit demjenigen, der bei Anwendung des Brunnemannschen Verfahrens resultiert. Dies ist aber durchaus nicht immer der Fall. Die Thomasschlacke von Hösch enthält 3,32 p. z. Kieselsäure. Es gibt indessen Schlacken mit einem weit höheren Gehalt an Kieselsäure, und bei diesen wird naturgemäfs der Fehler, den man begeht, wenn man es unterläfst, die Kieselsäure abzuscheiden, bedeutend gröfser, wie ich das weiter unten zeigen werde.

Die Ausführung der Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes der Thomasschlacke ergibt sich nun nach meiner Methode auf folgende sehr einfache Weise, und erlaubt die gleichzeitige Ausführung einer grofsen Anzahl von Bestimmungen ohne jede Schwierigkeit neben einander.

Man läfst auf $^1/_2$ g der Substanz 50 ccm einer verdünnten Salzsäure vom spez. Gew. 1,030 — 1,025 im Becherglase 24 Stunden lang einwirken, indem man gelegentlich mit einem hineingestellten Glasstabe die Massen umrührt (2—3 mal). Schon nach wenigen Stunden ist der gröfste Teil der Schlacke in Lösung gegangen, nach Verlauf von 16—24 Stunden ist nur noch etwas Kohle, sowie eine geringe Spur gallertartige Kieselsäure zurückgeblieben. Jetzt wird abfiltriert und mit weiteren 50—60 ccm derselben verdünnten Säure nachgewaschen. Das Filtrat läfst man direkt in eine Porzellan- oder Platinschale laufen, bringt es auf dem Wasserbade zur Trockne, erwärmt $^1/_2$ Stunde lang im Luftbade auf 108—110°, läfst erkalten, übergiefst mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure, rührt mit einem Glasstabe um und gibt nun noch 20—25 ccm heifses Wasser hinzu. Mit Ausnahme des gröfsten Teils der Kieselsäure wird dadurch alles in Lösung gebracht. Geringe Spuren von Kieselsäure lösen sich zwar auch noch wieder mit auf, doch ist ein nochmaliges Eindampfen und weiteres Unlöslichmachen auch dieser geringen oft kaum 0,1 p. z. betragenden Mengen von Kieselsäure unnötig, da dieselben bei genügend langem Auswaschen des Molybdänniederschlages ohne jeden Einflufs auf die Bestimmung der Phosphorsäure bleiben. Nach dem Abfiltrieren von der Kieselsäure wird direkt mit Molybdän die Phosphorsäure in bekannter Weise bestimmt.

In nachstehender Tabelle habe ich die Resultate angeführt, die ich nach den verschiedenen Methoden erhielt. Ich habe als Untersuchungsmaterial dieselben sechs Schlacken benutzt, die mir schon bei meiner oben angeführten Arbeit als Untersuchungsobjekt gedient haben, nämlich Thomaschlacken von 1. Stahlwerk Hösch in Dortmund, 2. Hoyermann in Nienburg, 3. Hoyermann, Totte & Co. in Teplitz, 4. Albert in Biebrich, 5. Fertilitas in Hörde, 6. Scheibler & Co. in Köln.

Gehalt an Phosphorsäure.

A. nach Brunnemann.

B. nach meiner Methode

a. ohne Abscheidung der Kieselsäure.
b. mit Abscheidung der Kieselsäure.

C. Zum Vergleiche habe ich hier nochmals die noch um einige Bestimmungen vermehrten Resultate zusammengestellt, die man durch ½ stündiges Erhitzen von 5 g mit 100 ccm Salzsäure und 20 ccm Salpetersäure ohne quantitative Abscheidung der Kieselsäure erhält.

Thomasschlacke	A	B a	B b	C
Hösch	18,11	17,99	**18,15**	18,04
	18,13	18,10	**18,17**	18,07
Peine	19,46	19,40	**19,54**	19,37
	19,39	19,34	**19,50**	19,37
Teplitz	20,08	20,18	**20,33**	19,93
	20,10	20,13	**20,27**	19,99
Biebrich	17,11	16,90	**17,14**	17,11
	17,13	16,99	**17,20**	17,16
Fertilitas	18,88	18,85	**19,00**	18,81
	18,90	18,92	**19,02**	18,88
Scheibler	16,50	16,47	**16,74**	16,59
	16,58	16,44	**16,70**	16,66

Es würden in dieser Tabelle mithin die sub B. b. verzeichneten Zahlen den wahren Gehalt der Thomasschlacken an Phosphorsäure in Prozenten ausdrücken. Wie man sieht, decken sich die Zahlen unter A. mit denjenigen unter B. a. absolut nicht immer, wie denn auch bei hohem Kieselsäuregehalt der Verlust an Phosphorsäure ziemlich erheblich sein kann. Bei der Thomasschlacke von Scheibler beispielsweise, bei der 6,2 p. z. Kieselsäure in Lösung gegangen waren, beträgt die Differenz annähernd 0,3 p. z., während die Differenz bei der Thomasschlacke von Teplitz mit 2,8 p. z. löslicher Kieselsäure erheblich geringer ist.

Die Befürchtung, die ich anfangs hegte, daſs man bei Anwendung von nur ½ g Thomasschlacke zur Bestimmung der Phosphorsäure keine genauen Resultate erzielen würde, erwies sich als vollständig hinfällig, sofern man nur für eine gute Mischung sorgt. Bei Übersendung der Analysenprobe ist es leicht möglich, daſs beim Transport durch das Schütteln das Grobmehl sich in reichlicherer Menge oben ansammelt. Noch mehr würde dasselbe der Fall sein, wollte man vor dem Entnehmen der Analysenprobe die Flasche mit der Schlacke, wie das wohl bei andern Proben zweckmäſsig ist, gut durchschütteln. Man würde auf diese Weise leicht eine Analysenprobe erhalten können, die einen relativ falschen Prozentgehalt an Phosphorsäure besitzt, da ich gezeigt habe[1], daſs das Grobmehl stets einen höheren Prozentgehalt

[1] *A. a. O.* pag. 474.

an Eisen zeigt, als das Feinmehl, mithin dessen Gehalt an Phosphorsäure ein geringerer ist, als der des Feinmehls. — Auf folgende Weise erhält man eine vollständige normale Analysenprobe: Die zu untersuchende Probe Thomasschlacke wird auf einen Bogen Glanzpapier gegeben, vorsichtig mit Hilfe eines Glasstabes ausgebreitet, und nun mit dem letzteren durch Striche die ganze Menge in eine Anzahl gleicher Felder geteilt. Von jedem derselben wird nun eine kleine Menge zur Analyse entnommen — übrigens eine Methode, der wir uns an der hiesigen landwirtschaftlichen Versuchsstation fast stets beim Entnehmen der Analysenproben zu bedienen pflegen.

Andre verdünnte Mineralsäuren verhalten sich der Thomasschlacke gegenüber ganz ähnlich. Stellt man die Lösungsversuche statt mit verdünnter Salzsäure mit verdünnter Salpetersäure an (1:5), so verläuft der Vorgang äufserlich scheinbar ganz gleich. Nach 24 Stunden ist ganz wie bei Einwirkung von Salzsäure bis auf geringe Spuren von Kohle und gallerartige Kieselsäure alles in Lösung gegangen. Indessen ist es mir nicht gelungen, bei den angestellten Versuchen stets genau die ganze Menge von Phosphorsäure in Lösung zu finden. Während ich bei der Schlacke von Hösch bisweilen den wahren Wert fand, fand ich anderseits verschiedentlich einen Mindergehalt an Phosphorsäure bis zu 0,7 p. z.

Noch weniger günstig verläuft der Vorgang bei Anwendung einer verdünnten Schwefelsäure. (1:5). Läfst man 50 ccm derselben im Becherglase auf ½ g Substanz einwirken, so beginnt nach 1—2 Stunden eine langsame Ausscheidung von Gips unter gleichzeitiger Auflösung der übrigen Bestandteile der Thomasschlacke. Die Ausscheidung des Gipses scheint nach 24—36 Stunden beendigt zu sein. Nach dieser Zeit fand ich indessen nie mehr als 90—95 p. z. der Gesamtphosphorsäure in der abfiltrierten Lösung.

Brunnemann gibt am Schlufs seiner Arbeit über die Bestimmung der Phosphorsäure in der Thomasschlacke[1] wörtlich folgendes an:

Vermittelst dieser Methode wird sowohl die Posphorsäure, als auch der Phosphor des Eisenphosphorets, das ebenfalls in der Thomasschlacke vorhanden ist, bestimmt. Man ist berechtigt auch den letzteren zu berücksichtigen, da das Eisenphosphoret nach Untersuchungen von E. Jensch[2] im Boden sich bald zersetzt und die entstehende Phosphorsäure von den Pflanzen aufgenommen wird.

Was zunächst die Arbeit von E. Jensch anbelangt, so ist in derselben von Eisenphosphoret absolut keine Rede. Jensch hat einfach konstatiert, dafs die Menge der in der Thomasschlacke vorhandenen zitratlöslichen Phosphorsäure sich nach monatelangem Lagern in einem zugfreien, ziemlich feuchten Keller vermehrt, womit gleichzeitig ein Zerfall der gröberen Partikelchen Hand in Hand geht. Hieraus schliefst er ganz richtig, dafs der Gehalt an zitratlöslicher Phosphorsäure abhängig sei von der Feinheit des Mehles, wie das auch von mir mit

[1] *Chemiker-Zeitung.* **11.** 19.
[2] *Chemiker-Zeitung.* 1886. **10.** 1271. 1370.

Bestimmtheit nachgewiesen ist.[1] JENSCH kommt am Schluſs seiner Arbeit zu der Ansicht, daſs

„wenn schon bei längerem Aufenthalt in feuchter Luft eine zum Teil ziemlich beträchliche Steigerung an zitratlöslicher Phosphorsäure erkennbar ist, der Schluſs nahe gelegt wird, daſs diese Zunahme im Boden, wo das Phosphatmehl bei ungleich höherem Feuchtigkeitsgehalt noch weiteren chemischen Einflüssen unterworfen ist, so bedeutend sein muſs, daſs vielleicht innerhalb eines Jahres schon die gesamte Phosphorsäure dieses Phosphats gelöst und von den Pflanzenwurzeln aufgenommen wird."

Mit keinem Worte ist hieraus zu entnehmen, das JENSCH der Meinung ist, die Thomasschlacke enthalte Eisenphosphoret und der Phosphor der letzteren würde in feuchter Luft, oder im Erdboden eine Oxydation zu Phosphorsäure unterworfen. — Nach meiner Ansicht ist in der Phosphorsäure überhaupt kein Eisenphosphoret vorhanden. Verdünnte kalte Salzsäure wirkt auf dieses in keiner Weise lösend ein; dasselbe würde mithin nach meiner Methode sich der Bestimmung als Phosphorsäure entziehen. Ich müſste also nicht, wie dieses in Wirklichkeit der Fall ist, etwas höhere, vielmehr im Gegenteil niedrigere Mengen von Phosphorsäure finden, als BRUNNEMANN. Wäre aber wirklich Eisenphosphoret in der Thomasschlacke vorhanden, so wäre schon dadurch die BRUNNEMANNsche Methode keine genaue quantitative, da, wie das aus den Versuchen von C. STÖCKMANN[2] hervorgeht, bei der Behandlung von Eisenphosphoret mit Königswasser ein kleiner Teil desselben mit dem Chlor entweicht.

Vorstehende Arbeit ist angefertigt in dem Laboratorium der unter Leitung des Herrn Professor HENNEBERG stehenden hiesigen landwirtschaftlichen Versuchsstation.

Göttingen, im September 1887. J. H. VOGEL.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Hochofenschlacke und Portlandzement, von F. KNAPP in Braunschweig Bei dem groſsen Interesse, welches man gegenwärtig der Frage von der Verwendung der Hochofenschlacke zu hydraulischem Mörtel zuwendet, ist die Kenntnisnahme von nachstehendem eigentümlichen Verhalten derselben wohl nicht unwillkommen.

Zu den Versuchen diente eine Hochofenschlacke von Harzburg, in Wasser abgeschreckt, mit Kalk nicht erhärtend. Sehr verdünnte Salzsäure (5 Tle. Salzsäure, wie sie als Reagens dient, mit 1000 Tln. Wasser) längere Zeit in der Kälte mit dieser feingepulverten Schlacke unter Umschütteln stehen gelassen, entzieht derselben nahmhafte Quan-

---

[1] *A. a. O.* pag. 472.
[2] *Zeitschr. f. anal. Chem.* **16.** 174.

titäten Kalk, aber keineswegs eine entsprechende Menge Kieselerde. Die Lösung hinterläſst im Gegenteile nach dem Eindampfen zur Trockne, Glühen des Rückstandes und Wiederaufnehmen mit Salzsäure verhältnismäſsig sehr geringe Mengen davon. Die Digestion derselben Schlacke mit einer Lösung von Chlorammonium, ebenso mit einer Lösung von Chlormagnesium, bei gelinder Wärme, führt zu demselben Ergebnis: eine ansehnliche Menge Kalk geht in Lösung — mit Chlormagnesium z. B. über 14 p. z. — aber hier ohne alle gleichzeitige Abscheidung von Kieselerde. Auch eine Lösung von Zucker mittlerer Stärke entzog der Schlacke Kalk, jedoch beträchtlich weniger, nur etwa 3 p. z.

Ebenso wie die Hochofenschlacke verhält sich der Portlandzement[1] gegen obige Lösungen. Chlormagnesium z. B. entzog ihm sehr reichliche Mengen von Kalk, bei 50° in einem Falle nahezu 14, in einem andren Falle über 18 p. z. ohne jede Aufnahme von Kieselerde.

Bei dem Umstande, daſs in obigen Fällen mit den reichlichen Mengen von Kalk gar keine Kieselerde aufgenommen wurde, kann man nicht wohl annehmen, daſs der ausgezogene Kalk das Produkt der Aufschlieſsung eines kalkhaltigen Silikates sei.[2]

Der schon durch Chlormagnesium und Chlorammonium ausziehbare Teil des Kalkes der Hochofenschlacke bezieh. des Portlandzementes muſs in einem andren Zustande als dem der Verbindung mit Kieselerde vorhanden sein. Welches dieser Zustand auch sein mag, so erscheint, nach der Wirkung der genannten Lösungsmittel zu urteilen, kein Unterschied obzuwalten zwischen Schlacke und Portlandzement: beide geben leicht, beide sehr reichlich jenen mit Chlorüren ausziehbaren Kalk ab. Allein der Portlandzement erhärtet mit eben diesem Kalk rasch und sehr kräftig; die Schlacke ganz und gar nicht. Der Zustand jenes Kalkes kann in beiden Materialien schlieſslich doch nicht identisch sein. Er zeigt offenbar noch die Verschiedenheit der Herkunft jener beiden Produkte: der Portlandzement ist aus einem Hitzgrade hervorgegangen, der mit prinzipieller Bestimmtheit auf den der bloſsen Sinterung beschränkt ist; die Schlacke aus der um den Schmelzpunkt des Platins spielenden Hochofentemperatur. Dort die Fähigkeit Hydrat zu bilden (zu erhärten) noch vorhanden, hier verschwunden. Umgekehrt lassen sich im Portlandzement durch Schmelzen die hydraulischen Eigenschaften vernichten, er erhärtet, einmal geschmolzen, nicht mehr. Dies sind die Erscheinungen, welche den Zustand des leicht ausziehbaren Kalkes in dem einen oder andren Produkte kennzeichnen. Welches ist nun schlieſslich jener Zustand, wie hat man sich denselben vorzustellen?

---

[1] Von VORWOHLE ohne Zusatz von Schlackenmehl aus bloſsem Thon und Kalk.

[2] Darauf weist auch die Thatsache hin, daſs die Werte für den z. B. mit Chlormagnesium ausziehbaren Kalk ein und desselben Produktes oft sehr abweichend ausfallen. Sie steigen mit der zunehmenden Feinheit desselben beim Pulvern und umgekehrt. Eine Probe Portlandzement z. B. gab durch Schlemmen:

57,2 p. z. sandigen Bestand und
42,7 „ feinschlammigen Bestand,
99,9

beide von sonst gleicher Beschaffenheit und gleich aufschlieſslich in Säure. Chlormagnesiumlösung entzog dem sandigen Teile etwas über 8 p. z., dem schlammigen Teile über 33 p. z., also über das vierfache unter gleichen Umständen. Das Chlormagnesium nimmt nur den an der Oberfläche der Partikeln des Pulvers bloſsliegenden Kalk auf; fände eine Aufschlieſsung tatt, so würde dem Lösungsmittel auch der im inneren eingeschlossene Kalk zugänglich.

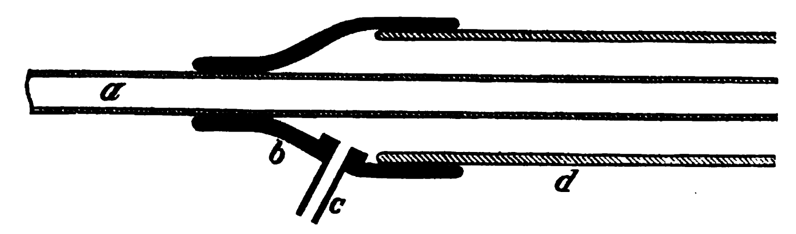
Die Antwort liefse sich wohl geben, wenn wir Kenntnis hätten vom Kalk im feurigen Flufs, von geschmolzenem Kalk und dessen Eigenschaften; aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte bei diesem die Affinität zum Wasser, die Fähigkeit Hydrat zu bilden, also auch mit Silikaten hydraulisch zu erhärten, bedeutend herabgestimmt, wo nicht ganz verschwunden sein. Bei den in Rede stehenden Produkten — so liefse sich zunächst weiter folgern — wird ursprünglich mehr Kalk vorhanden sein, als bei den betreffenden Temperaturen ihrer Bildung in chemische Verbindung mit der Kieselerde in das Silikat einzutreten vermag. Der Überschufs verbliebe als chemisch nicht gebundener, als freier Kalk; dieser würde aber von dem vorhandenen Silikat physikalisch zu einer gleichmäfsigen Mischung aufgenommen: beim Portland auf dem Wege der Zementation (wie Kohle vom Stabeisen beim Stahlmachen), als Sinterung; bei der Schlacke durch Lösung im feurigen Flufs.

Im ersteren Falle, dem des Portlandzementes, wäre der freie Kalk im Zustande der Sinterung, einem Grade durch Feuer hervorgebrachter Verdichtung, welcher eben noch die Bildung von Hydrat mit Wasser zuläfst, im zweiten Falle, dem der Schlacke, wäre dieser Kalk in geschmolzenem, durch Feuer verflüssigtem Zustande, in welchem die Möglichkeit der Hydratbildung erloschen ist.

Freilich ist Kalk für sich weder im Zement- noch im Hochofen schmelzbar; aber in Berührung mit andern Substanzen, z. B. in einem gewissen Verhältnis mit schwefelsaurem Kalk, schon in der ersten besten Tiegelesse. Hier nehmen aber auch die Bestandteile der Schmelze, entsprechend der niederen Temperatur ihrer Entstehung, nachträglich reichlich Hydratwasser auf.

Weitere Forschungen werden erst die eigentliche Natur der Hochofenschlacke aufzuklären und über den Wert solcher vorläufigen Anschauungen zu entscheiden haben. Ganz sicher ist mit der trockenen Gegenüberstellung des Sauerstoffes der Kieselerde und des der Basen nach der Analyse der Begriff von Schlacke keinenfalls erschöpft, wie denn auch aufgeklärte Metallurgen bereits dieselbe als physikalisches Gemenge auffassen. (*Pol. Journ.* 1887. **265.** 184.)

Eine neue Anordnung des Liebigschen Kühlers, von E. Hart. Die nebenstehende Figur zeigt das eine Ende des Kühlers im Schnitt.



a die innere Glasröhre, ist mit *b*, der äufseren, durch einen dicken Kautschuckschlauch verbunden. *c* ist eine Glasröhre zur Abführung des Wassers; die Einführung derselben geschieht durch ein kleines

Löchelchen, welches man mit einem ganz kleinen Korkbohrer in den Gummi macht.

Die Vorteile sind Einfachheit, Leistungsfähigkeit und Billigkeit. Die Möglichkeit, die Röhre *c* nach allen Richtungen biegen zu können, ist ebenfalls von großsem Wert. (*The Journ. of anal. Chem.* 1887. 287.)

Trennung von Blei und Wismut, von HERM. HERZOG. Zu der salpetersauren Lösung fügt man Soda bis sich ein geringer aber deutlicher, beständiger, flockiger Niederschlag bildet. Schüttelt man hierauf tüchtig durch, so verwandelt sich derselbe in eine fein kristallinischen Masse, welche sich schnell zu Boden setzt. Entsteht nun auf Zusatz eines Tropfens Sodalauge zu der klaren Lösung, so setzt man kalt essigsaures Natron hinzu und kocht $1^1/_2$—2 Stunden auf kräftigem Feuer. Sodann wird heiſs filtriert, mit heiſsem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag von neuem in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst, und das Wismut durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Das Blei bestimmt man im Filtrat als Chromat oder Karbonat. (*The Journ. of anal. Chem.* Easton. 1887. 248.)

11. Mitteilungen aus der Technik.

Einfluſs der Zusammensetzung des Petroleums und der in ihm enthaltenen Salze auf seine Leuchtkraft, von E. ALFTAN. Bei der Beurteilung des Petroleums hat man erst in der jüngsten Zeit der Reaktion desselben mehr Aufmerksamkeit geschenkt, und man untersucht gewöhnlich, ob das zum Transport bestimmte Petroleum neutral sei, oder alkalisch reagiere. Der Einfluſs seiner Bestandteile wurde bisher ganz vernachlässigt; das veranlaſste den Vf., diesbezügliche Versuche anzustellen. Das untersuchte Material (Verkaufspetroleum der Firma NOBEL) wurde durch Destillation in drei Fraktionen geteilt: 1. leichtes Destillat, spez. Gew. bei 175° 0,7647, Siedep. unter 150°; 2. Normalpetroleum vom spez. Gew. 0,8287, zwischen 150° und 270° siedend; 3. schweres Destillat, spez. Gew. 0,8670, Siedep. über 270°. Die letzten 2 Destillate wurden nun in verschiedenen Verhältnissen gemengt und jeder Mischung so viel von der ersten Fraktion zugegeben, daſs das Mischungsprodukt wiederum das spezifische Gewicht des Normalpetroleums (0,8287) besitze. Jede dieser Mischungen wurde in einer KUHMBERGschen Lampe verbrannt und die Abnahme der Leuchtkraft nach gewissen Zeiträumen photometrisch festgestellt. Dabei ergab sich, daſs die Leuchtkraft derjenigen Mischungen, welche bis 20 p. z. schwere Kohlenwasserstoffe enthielten, nach 8—9 Stunden (nachdem ungefähr dieselbe Menge, 261—275 g, von jeder Mischung verbraucht wurde) um 7,3—9,5 p. z. gesunken war; bei denjenigen, welche 20—40 p. z. dieser Kohlenwasserstoffe enthielten, betrug der Unterschied zwischen der anfänglichen und schlieſslichen Leuchtkraft 22—48 p. z. und stieg sogar auf 56,7 p. z. bei Zugabe von 50 p. z. der dritten Fraktion. Diese Unterschiede erklärt der Verfasser durch das langsame Emporsteigen der schweren Bestandteile im Dochte. Bei Anwendung der-

jenigen Mischungen, welche mehr schwere Öle enthielten, wurde auch der Docht mehr berufst. Was den Einflufs der Salze anbelangt, findet man im Petroleum am öftesten Eisen-, Kalk- und Magnesiasalze. Wenn das Petroleum durch Natron nicht genügend gereinigt war, erkennt man den Fehler entweder an der sauren Reaktion des fertigen Produktes, oder an dem Vorhandensein von organischsauren Salzen. Im ersten Falle wird das Petroleum beim Stehen in eisernen Gefäfsen gelb, durch Auflösen von Eisen, im letzten Falle brennt es schlecht, verlischt sogar nach 1—2 Stunden.

Die Versuche des Verf. beweisen, dafs ein Gehalt von 0,1 g Petroleum (in der Praxis ist ein so hoher Eisengehalt sehr selten) nicht besonders schädlich sei, während schon ein Gehalt von 0,02 g Kalk- oder Magnesiasalze in 1000 g Petroleum die Leuchtkraft nach 8 Stunden um 30—40 p. z. vermindert; bei einem Gehalte von 0,1 g in 1000 g Petroleum sinkt, aber dieselbe um 85,5 p. z. (für Kalksalze), resp. um 94 p. z. (für Magnesiasalze). Das verschiedene Verhalten der Eisensalze einerseits und der Kalk- und Magnesiasalze anderseits erklärt der Verf. dadurch, dafs sich die Eisensalze am Gipfél des Dochtes als Pulver abscheiden und oft hinuntersinken, oder auch auf dem Dochte zurückbleiben, ohne zu schmelzen und den Docht zu verunreinigen, während die Kalk- und Magnesia-Asche zu einer kompakten Masse zusammenfrittet und dem Petroleum den Zutritt zur Flamme versperrt. Verf. macht noch darauf aufmerksam, dafs er in den sauerreagierenden Petroleumsorten keine schädlichen Kalk- resp. Magnesiasalze gefunden hat; bei der Forderung nach alkalisch reagierendem Petroleum könnte aber leicht ein mit obigen Salzen verunreiniges Produkt in den Handel eingeführt werden. (*Zap. imp. russk. techn. obszcz.* 1887. 21. 107. *Chem. Repert.* 197.)

Kleine Mitteilungen.

Briquettes mit Melasse. Nach den Angaben des Erfinders der Herstellungsart dieses Feuerungsmaterials genügen 1 bis 1½ p. z. Melasse, um von Kohlenklein oder Pulver eine für das Formen brauchbare Masse zu erhalten, und würde sich bei niedrigen Preisen dieser Zuckerrückstände die Anwendung empfehlen. Sehr günstig für diese Benutzung ist, dafs die Melasse ungefähr nur 10 p. z. Asche hinterläfst und nachdem sie einmal getrocknet und hinterher bis zum Flüssigwerden und zur Verkohlung erhitzt eine ähnliche Masse wie Kooke wird, wodurch diese Briquettes langsam erglühen und bis zuletzt ihre Form beibehalten. Soll Kooksstaub verwendet werden, so empfiehlt sich, etwas Kohlenstaub zuzusetzen, um eine bessere Verbindung der Masse und ein schnelleres Verbrennen bei stärkerer Hitzeabgabe zu erzielen. Der Erfinder Seltéry empfiehlt sogar zur Gasfabrikation die Verwendung von mit Zuckerrückständen behandelter magerer Kohle und Kohlenstaub in Form von Briquettes, es sollen sich hierbei keine graphitischen Ablagerungen in den Retorten bilden und durch die Anwesenheit einer kleinen Menge Wasserdampfes das Verstopfen der Röhren vermieden werden. (*Journal of Gas Lighting.* 1887. 352.) K.

Lagerbier in England. Der Jahresbericht des österreichisch-ungarischen Generalkonsulats in London für 1886 konstatiert die stetige Abnahme der Ausfuhr

von englischen Bieren. 1884 wurden noch 437 241 Gallonen ausgeführt, 1886 nur noch 420 301. Die Einfuhr von Lagerbier wird in der offiziellen Statistik nicht besonders aufgeführt, doch, meint das Generalkonsulat, dürfte sich dieselbe nicht wesentlich vermindert haben, obwohl verschiedene Versuche gemacht sind, in England Lagerbier zu brauen. Ob das Londoner Wasser oder andre Ingredienzien, oder aber schlechte Verwaltung der Brauereien die Schuld an dem kläglichen Erfolge der zum Teil mit bedeutendem Kapital ins Leben gerufenen Lagerbierbrauereien tragen, läſst der Berichterstatter dahingestellt und konstatiert nur, daſs Lagerbier in London noch immer einen sehr guten Absatz findet. Die Einfuhr ist nach seiner Ansicht sogar noch bedeutender Ausdehnung fähig, „wenn man etwas mehr Wert auf gute und gleichmäſsige Qualität legen möchte!" Die groſse Mehrzahl der in London geschänkten Lagerbiere sind aber nach seinem Urteil entweder für das dortige Klima und den dortigen Geschmack zu leicht oder erinnern an künstliche Zusätze. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1887. 930.)

Verwertung des Kakaofetts, von P. Soltsien. Dasselbe läſst sich bei dem gegenwärtig niedrigen Preise mit Vorteil zu medizinischen Seifen verwenden, wofür Vf. folgende Vorschrift gibt. 1000 g Kakaofett und ca. 850 g Natronlauge vom sp. G. 1,34 werden in einem blanken Metall- oder einem Porzellankessel im Wasserbade so lange unter Umrühren erhitzt, bis eine herausgenommene kleine Probe des Gemisches sich in destilliertem, heiſsem Wasser ganz klar auflöst. Sodann bringt man unter gutem Umrühren zu diesem Gemische eine filtrierte Lösung von 250 g reinem Kochsalz in 500 g destilliertem Wasser und erhitzt eine halbe Stunde damit unter Umrühren. Den Inhalt des Gefäſses gieſst man, wenn dasselbe ein Metallgefäſs war, in ein irdenes, läſst darin erkalten, hebt sodann die aufschwimmende Seife ab und preſst sie zwischen Leinewand allmählich und stark ab. Die Preſskuchen werden darauf, um sie noch vollständiger von anhängender Lauge zu reinigen, abermals mit einer filtrierten Lösung von 250 g Kochsalz in 500 g destilliertem Wasser in der obigen Weise erhitzt, und wird die Seife, die nach dem Erkalten auch noch mit destilliertem Wasser abgespült werden kann, abgepreſst. Sie muſs in heiſsem destilliertem Wasser klar löslich sein. (*Pharm. Ztg.* **32.** 236. *Chem. Centr.-Bl.* 1887. 597.)

Schmeckt Saccharin den Tieren süſs? Über die Eigenschaften des Benzoësäuresulfimid wurde in den letzten Jahren so gründlich von verschiedenen Seiten berichtet, daſs vielleicht manchem unsrer Leser nachstehende Mitteilung einer unsres Wissens noch nicht berichteten Eigentümlichkeit dieses interessanten Stoffes willkommen ist. Stellt man eine nur lose verdeckte Schale mit zerflossener Arsensäure ins Freie, so findet man meist nach wenig Tagen Leichen zahlreicher kleiner Tiere, selbst einige Ameisen darin. Trotz des brennenden Geschmacks der Flüssigkeit hat also ihr Geruch oder sonst eine Eigenschaft diese Tiere angelockt und in den Tod geführt. Auffallender Weise fanden sich aber in einer in gleicher Art zufällig ausgesetzten Saccharinlösung nur wenige, sehr kleine Käfer ertrunken vor; es schien demnach, als ob von Insekten (und beziehentlich kleinen Spinnen) das Saccharin gemieden würde. In der That bestätigte dies ein direkter Versuch mit Flieſspapier, welches an einer Stelle mit Zuckersirup, an einer andren mit Saccharinlösung bestrichen war. Zahlreiche Ameisen suchten alsbald den Sirup auf, während sie das benachbarte Saccharin anscheinend sorgsam mieden. (*Pharm. Centralh.* 1887. 361.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 39. VII. Jahrgang. 1. Oktober 1887.

Vereinsnachrichten.

Zum Eintritt in den Verein hat sich gemeldet:

Herr Dr. Ferd. Fischer, Chemiker in Hannover, Alleestraße 9.

Original-Abhandlungen.

Zur Bestimmung des Kaliumbitartrats in Weinhefen und Weinsteinen.

(Schluß.)

Neuere direkte Methoden zur Bestimmung des Bitartrats in Hefen und Weinsteinen.

Verfahren zur direkten Bestimmung des sauren weinsauren Kaliums, und nur solchen kann das Wort geredet werden, sind in letzterer Zeit von G. Kämmer[1] und F. Klein (l. c.) angegeben worden.

Methode von Kämmer.

Kämmer neutralisiert in der Kälte, um den lösenden Einfluß des Bitartrats auf etwa vorhandene Karbonate zu vermeiden, 2 g Hefe,

[1] *Chemikerztg.* 9. (1885.) 248. Ich entnahm die Beschreibung der Methode einer brieflichen Mitteilung von mir befreundeter Seite, sowie einem Auszuge in Fischers (Wagners) *Jahresbericht der chem. Technologie* f. 1885. 443. Das Original habe ich nicht gelesen. Die Auszüge stimmen gut miteinander überein.

Rohweinstein etc. mit Natronlauge, bringt das Ganze auf 101 ccm (1 ccm ist für das Volumen des Unlöslichen gerechnet) und bestimmt in 50 ccm des Filtrates, entsprechend 1 g Substanz, die vorhandene Weinsäure. Zu letzterem Zwecke dampft er, wie bei der Methode von GOLDENBERG, GEROMONT & Co.[1] zur Bestimmung der Totalweinsäure, auf ein geringes Volumen ein und zersetzt mit Essigsäure und Alkohol, wäscht aber die Abscheidung mit einer 5 prozentigen, mit Bitartrat gesättigten Chlorkaliumlösung. Der Verbrauch des Niederschlages an Halbnormalnatronlauge entspricht dem Bitartratgehalte des Musters. Nach KÄMMER ist die Methode sehr einfach, leicht und rasch ausführbar.

Ich habe zu dieser Methode folgendes zu bemerken:

Die Neutralisation des Bitartrats in der Kälte ist eine recht langwierige Operation. So mufste ich stets zum Sättigen von 2 g sehr fein gepulvertem Bitartrat (+ 30 ccm Wasser) mit Normalkalilauge, d. h. bis die in der Hitze erforderliche Menge der letzteren verbraucht worden war, mindestens 1/2 Stunde unausgesetzt umrühren.

Die Wahl der 5 prozentigen, mit Bitartrat gesättigten Chlorkaliumlösung[2] zum Auswaschen des Niederschlages von saurem weins. Kalium scheint mir für den vorliegenden Zweck eine ziemlich unglückliche zu sein, weil das Bitartrat hier aus alkoholischer Flüssigkeit gefällt wird. Es ist gar nicht einzusehen, warum das Waschen nicht mit Alkohol geschieht, wie bei der Methode von GOLDENBERG, GEROMONT & Co. zur Bestimmung der Totalweinsäure.

Es wird bei der Vorschrift betont, dafs durch Vornahme der Neutralisierung des Musters in der Kälte der lösende Einflufs des sauren weins. Kaliums auf etwa vorhandene Karbonate verhütet werden solle. Dies gelingt aber nicht vollständig, weil Bitartrat mit fein gepulvertem [illegible] kohlens. Calcium (Kalkspat) schon bei Zusatz von kaltem Wasser lebhaft Kohlensäure entwickelt. Mit amorphem [illegible] Calcium, wie es das in [illegible] meistens ist (WARINGTON l. c. [illegible] 960), und mit kohlens. Kalium ist dies in noch weit höherem Grade der Fall.

Aufserdem kommt es dem Fabrikanten von Cremor tartari [illegible] keineswegs darauf an, zu wissen, wie viel Bitartrat, etwa neben kohlen[illegible] sauren Salzen, ein von ihm zu kaufendes Rohmaterial wirklich enthält, [illegible] sondern vielmehr darauf, zu erfahren, wie viel reines saures weins. Kali[illegible] das Produkt durch Auskochen und Kristallisierenlassen bei kontinuie[illegible] Betriebe ergibt, also unter Nichtausschlufs der Reaktion des Bi[illegible] tartrats mit den Karbonaten, bei welcher auch weins. Calcium entsteht. Die Methode von KÄMMER mufs aber gegenüber den Fabrikresultaten [illegible] hohe Ergebnisse liefern, weil bei ihr die Karbonate nur den kleinen Teil ihrer möglichen Wirkung ausüben können, und weil etwa vorhandenes neutrales weins. Kalium[3] als das saure Salz bestimmt werden würde.

---

[1] *Ztschr. anal. Chem.* 22. (1883.) 270.

[2] Von WARINGTON (l. c. pag. 973. Anm. 3) [illegible] bestimmung nach seiner Oxalsäuremethode aus [illegible] vorgeschlagen.

[3] Vgl. WARINGTON l. c. pag. [illegible]

Da weins. Calcium sich in Solutionen neutraler weinsaurer Alkalien löst[1], so erschien es mir ratsam festzustellen, ob unter den bei der Methode Kämmer obwaltenden Bedingungen weins. Calcium in Lösung geht, wodurch das Ergebnis an Bitartrat zu hoch ausfallen könnte.

Zu diesem Zwecke neutralisierte ich ein sehr fein gepulvertes Gemisch von 2 g chem. reinem Weinstein und 0,5 g weins. Calcium ($+ 4H_2O$) nach Zusatz von 30 ccm Wasser in der Kälte mit Normalkalilauge (dies dauerte etwa 30 Minuten), brachte sofort auf 100,5 ccm, filtrierte unverzüglich, dampfte 50 ccm Filtrat auf ca. 10 ccm ein, setzte 2 ccm Eisessig hinzu, rührte 5 Minuten, fügte 100 ccm (98 p. z.) Alkohol zu, rührte abermals 5 Minuten und liefs über Nacht stehen. Der Niederschlag wurde mit dem gleichen Alkohol gewaschen, sodann in der Hitze titriert.

Es wurden verbraucht 5,33 ccm Normallauge, während 1 g Bitartrat direkt 5,32 ccm erforderte. Resultat: 100,18 p. z. Bitartrat.

Unter den bei der Methode Kämmer — mit modifizierter Waschmethode — obwaltenden Bedingungen verursachen demnach selbst 20 p. z. weins. Calcium ($+ 4H_2O$) bei raschem Operieren keinen namhaften Fehler im Ergebnisse an saurem weins. Kalium. Dafs sich aber auch bei dem obigen Versuche etwas weins. Calcium gelöst hatte, beweist der Umstand, dafs die neutralisierte Flüssigkeit nach dem Filtrieren mit oxals. Ammonium in der Hitze eine deutliche Calciumreaktion ergab.

Als Ergänzung zu den vorstehenden Versuchen wurde noch mit 2 g chemisch reinem Bitartrat, ohne Zusatz von weins. Calcium, in der soeben beschriebenen Weise die Bestimmung des sauren weins. Kaliums ausgeführt. Der Niederschlag verbrauchte 5,31 ccm Normallauge, entsprechend 99,81 p. z. Bitartrat.

Eine klarzustellende Frage war ferner noch die, ob die bekanntlich[2] leicht erfolgende Umsetzung neutraler weinsaurer Alkalien mit Gips, welche auch bei der technischen Umsetzung von neutralem Kaliumtartrat in das Calciumsalz Anwendung findet[3], schon unter den bei der Methode von Kämmer obwaltenden Umständen Platz greift.

Zur Entscheidung über diesen Punkt wurden sehr fein gepulverte Gemische von je 2 g Bitartrat und 0,3 g Gips[4] nach Zusatz von ca. 30 ccm Wasser in der Kälte vorsichtig und möglichst rasch (dauerte 35—40 Minuten) mit Normalkalilauge neutralisiert, die Flüssigkeiten auf 100,5 ccm gebracht und mit je 50 ccm der Filtrate[5] wie oben weiter verfahren.

Die Niederschläge verbrauchten 4,67 und 4,69 ccm Normallauge, entsprechend 87,98 p. z. Bitartrat.

---

[1] Vgl. Fresenius, *Qualit. Analyse*. 13. Aufl. (1887.) 253. Anm. *Quantit. Analyse*. 6. Aufl. (1879.) 2. 303. Wurtz, *Dictionnaire* etc. S.-Z. 3. (1878.) 214.

[2] Warington, *Journal of the Society of Arts*. 24. (1876.) 366—372. l. c. pag. 371. Fresenius, *Quantit. Analyse*. 6. Aufl. 2. (1879.) 308.

[3] Vgl. bei Warington daselbst (Vorschlag von Desfosses).

[4] Entsprechend 13,04 p. z. der Totalmasse. Warington, *Chem. Soc. Journ.* 28. 973. Anm. 1 fand in (spanischen) Hefen höchstens 13 p. z. Gips.

[5] Dieselben enthielten beträchtliche Mengen Schwefelsäure, weit mehr als dem (schwachen) Gehalte der zum anfänglichen Neutralisieren verwendeten Kalilauge an Sulfat entsprach.

Ein erheblicher Gipsgehalt (13 p. z.) setzt demnach die Resultate der Methode von KÄMMER ganz beträchtlich herab. Letztere ist somit auf stark gipshaltige Materialien nicht unbedingt anwendbar.

Methode zur Bitartratbestimmung von F. KLEIN.[1]

Ein ganz entschiedener und wichtiger Fortschritt bei der Bestimmung des sauren weins. Kaliums in Hefen und Weinsteinen ist durch eine von KLEIN vorgeschlagene direkte Methode gemacht worden. Bei derselben wird von der bekannten[2] Schwerlöslichkeit des sauren Kaliumtartrats in Chlorkaliumlösungen Gebrauch gemacht. Das Verfahren ist unter allen seither vorgeschlagenen wohl unbedingt das rationellste, wenn auch, wie ich schon gleich hier bemerken will, die von mir damit erhaltenen Resultate von denjenigen KLEINS nicht ganz unerheblich abweichen.

Ein Hauptvorzug dieser Methode ist, daſs sie danach strebt, das technisch direkt gewinnbare saure weins. Kalium zu bestimmen, worauf es doch für den vorliegenden praktischen Zweck lediglich ankommt, nicht aber das thatsächlich vorhandene, etwa nur teilweise direkt gewinnbare, oder aber das früher einmal vorhanden gewesene, wie so manche andre Methode.

Der genannte Autor schlägt vor, eine etwa 1,8—2,2 g Bitartrat enthaltende Menge des vorliegenden Materials mit destilliertem Wasser 5 mal auszukochen, sodann den Rückstand auf dem Filter mit kochendem Wasser bis zur Entfernung alles Sauerreagierenden zu waschen. Die gesamten Filtrate dampft man auf 40 ccm ein, setzt nach dem Erkalten 5 g Chlorkalium hinzu, rührt 15 Min. anhaltend und filtriert sofort, oder rührt nur kurze Zeit und läſst über Nacht stehen. Der Niederschlag wird mit einer 10 prozentigen, bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumbitartrat gesättigten Chlorkaliumsolution ausgewaschen, sodann acidimetrisch titriert.

Beim Stehenlassen über Nacht fand KLEIN so in reinem Weinstein (mit 99,87 p. z. Bitartrat) 99,60, bei dem andren Fällmodus (sog. Rührmethode) 99,80 und 99,84 p. z. Bitartrat.

Ein Gemisch von 1,875 g des nämlichen Weinsteins, 0,625 g reinem weins. Calcium und einer dem Gewichte des letzteren äquivalenten Menge saurem phosphors. Kalium ergab KLEIN 99,52 p. z. Kaliumbitartrat.

Ich hatte zur Erreichung des gleichen Zweckes schon vor KLEINS Publikation das gleiche Prinzip ins Auge gefaſst, mir aber, eingedenk der — allerdings geringen — Löslichkeit des sauren weins. Kaliums in 10prozentiger Chlorkaliumsolution, vorgestellt, daſs die in dieser Weise gefundenen Resultate etwas zu niedrig ausfallen, somit einer Korrektion

---

[1] *Ztschr. anal. Chem.* **24.** (1885.) 379—388. l. c. pag. 386.

[2] WARINGTON, *Chem. Soc. Journ.* **28.** 947. GROSJEAN, *Chem. Soc. Journ.* **35.** 341. BORNTRÄGER, *Ztschr. anal. Chem.* **25.** 327.

bedürfen würden. Versuche, welche ich nach dem Erscheinen der KLEINschen Abhandlung vornahm, haben jene Ansicht als richtig erwiesen.

Schon gelegentlich der Veröffentlichung einer Abhandlung[1] andrer Richtung habe ich (l. c. pag. 335) Versuche mitgeteilt, bei welchen die in 10prozent. Chlorkaliumlösung beim Stehen über Nacht gelöst bleibenden Bitartratmengen bestimmt wurden. Dieselben betrugen bei etwa 11,5—13,5° 0,0376 g, bei etwa 28—29° 0,0583 g pro 100 ccm. Die Titrierungen waren mit $^1/_{10}$ Normallauge ausgeführt, aber damals die ccm auf Normallauge umgerechnet angegeben worden. Die Temperaturangaben konnten für jene Versuche selbstredend nur annähernde sein. Die von KLEIN vorgeschriebenen 40 ccm Flüssigkeit würden im ersten Temperaturfalle 0,0150, im zweiten 0,0233 g Bitartrat, also bei Anwendung von 2 g chem. reinem Weinstein 0,75 resp. 1,17 p. z. der Totalmenge des letzteren in Lösung halten. Ich teilte ferner damals Versuche mit, welche unter Stehenlassen über Nacht mit 5 g Chlorkalium, 2,5 g chem. reinem Bitartrat und 55 ccm Flüssigkeit, sowie unter Waschen mit einer 5prozent., mit Bitartrat gesättigten Chlorkaliumlösung angestellt wurden, um zu erfahren, welche Ausbeute an Bitartrat sich erzielen liefse. Es ergaben sich bei etwa 18—21° resp. 28—29° 98,14 bezw. 98,21 p. z. des angewandten Bitartrats, d. i. ein Verlust von 1,86 und 1,79 p. z. Es waren demnach durchschnittlich in den 55 ccm Flüssigkeit 0,0456 g saures weins. Kalium gelöst geblieben. Rechnet man nun letzteres Resultat unter sonst gleich bleibenden Bedingungen (die Temperatur ist ja übrigens hier von nur geringem Einflusse) auf KLEINS Verhältnisse (40 ccm) um, so würden von den 2 g Weinstein 0,0332 g = 1,66 p. z. in der Mutterlauge verbleiben müssen.

Zur Kontrolle meiner früher mitgeteilten einschlägigen Versuche habe ich die folgenden angestellt, welche die Resultate der ersteren bestätigen und ergänzen, sowie ferner in Übereinstimmung mit den Angaben GROSJEANS (l. c. pag. 351) und den Resultaten KLEINS ergeben, dafs es quasi einerlei ist, ob man nach 10 Minuten langem Rühren nur $^1/_2$ Stunde oder über Nacht bis zum Filtrieren stehen läfst.

Über das Ausgangsmaterial, sowie über den allgemeinen Arbeitsmodus habe ich meinen früheren Angaben kaum noch etwas hinzuzufügen. Die Normallauge war wie ehedem auf das zu verwendende chem. reine saure Kaliumtartrat eingestellt worden, welches vor und nach dem Verkohlen die nämliche Menge Normalalkalilauge resp. -säure verbrauchte und dessen Kohle sich als frei von Chlor, Schwefelsäure und Calcium erwies, ebenso wie dies bei dem zu den früheren Versuchengebrauchten Präparate der Fall war.

---

[1] *Ztschr. anal. Chem.* 25. (1886.) 327—359. Dort steht — pag. 338. Anm. 2 —, dafs ich zur Bereitung der 5- oder 10prozentigen, mit Bitartrat gesättigten Chlorkaliumlösung auf 250 ccm Flüssigkeit 25—50 g Chlorkalium anwende. Es mufs selbstredend heifsen 12,5—25 g. Ebenso mufs daselbst auf S. 350 im letzten Absatze stehen, „dafs man statt der mit Bitartrat gesättigten Waschflüssigkeit etc.“, anstatt „dafs man als mit Bitartrat zu sättigende Waschflüssigkeit etc.“ Da bei den unten mitzuteilenden Versuchen die in 10prozentiger Chlorkaliumlösung gelöst bleibende Menge Bitartrat die nämliche war, einerlei ob nach 10 Minuten Rühren $^1/_2$ oder 12 Stunden stehen gelassen wurde, so kann man auch jene Waschflüssigkeit in der Weise bereiten, dafs man Bitartrat mehrere Stunden mit kaltem Wasser behandelt, auf 100 ccm 5—10 g Chlorkalium zusetzt, 10 Minuten rührt und nach halbstündigem Stehen filtriert. Vor dem Chlorkaliumzusatz erhitzt man die Flüssigkeit auf etwa 4° C. über die Lufttemperatur, um sie bei letzterer gesättigt zu erhalten.

Löslichkeit des Kaliumbitartrats in 10prozentiger Chlorkaliumlösung bei Zimmertemperatur.

1,25 g Bitartrat werden in etwa 125 ccm siedendem Wasser gelöst, nach dem Erkalten auf 100 ccm der Flüssigkeit 10 g Chlorkalium hinzugefügt, 10 Minuten unausgesetzt gerührt, nach halbstündigem Stehen filtriert und je 50 ccm des Filtrates mit $^1/_{10}$ Normallauge titriert. Tabelle II gibt die Resultate an.

Tabelle II.

Datum	Temperatur der Flüssigkeit				ccm Normallauge	Bitartrat in 100 ccm
	vor Zusatz des Chlorkaliums	nach Zusatz des Chlorkaliums	nach 10 Minuten Rühren	nach $^1/_2$ ständigem Stehen		
23./9.	26,5 °	21 °	23,5 °	24,5 °	0,13	0,0488 g
„	„	„	„	„	0,13	
„ [1]	18,5	15	17,5	17,5	0,11	0,0432 g
„ [1]	„	„	„	„	0,12	

Ich ermittelte ferner nochmals die Bitartratmenge, welche aus Lösungen von 2,5 g desselben in 55 ccm Wasser nach Zusatz von 5 g Chlorkalium bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht sich ausscheidet. Die Ausführung war bei den betreffenden, in Tabelle III verzeichneten Versuchen genau die früher (l. c. pag. 337) angegebene, nur daſs die zum dreimaligen Waschen dienende Bitartrat-Chlorkaliumlösung 10 p. z. des Chlorides enthielt, und daſs, wenn nichts Gegenteiliges bemerkt wird, das früher geschehene Nachwaschen mit neutraler 10prozentiger Chlorkaliumsolution als überflüssig (vgl. die Resultate) unterlassen worden ist.

Tabelle III.

Datum	Temperatur der Flüssigkeit			ccm Normallauge	Gefundenes Bitartrat	
	Tages-Maximum	nachts 12 Uhr	beim Filtrieren		g	p. z.
28./9.	23,5 °	20 °	19,5 °	13,06	2,4553	98,21
12./10. [2]	20,5	19,5	20,5	13,05	2,4534	98,14
21./10. [3]	22,5	20	21	13,08	2,4590	98,36

[1] Bei diesem Versuche wurde kontinuierlich mit flieſsendem Wasser gekühlt.

[2] Einmal mit neutraler Chlorkaliumlösung nachgewaschen.

[3] Da das seither verwendete Chlorkalium sich nicht ganz klar in Wasser löste, und die Lösung Spuren von Calcium und Schwefelsäure enthielt, so wurde zu diesem Versuche ein Salz benutzt, welches durch Umlösen des käuflichen, Kochen mit oxalsaurem Ammonium etc. und schwaches Glühen erhalten worden war, und das völlig neutral reagierte. Diese Abänderung erwies sich indessen als bedeutungslos.

Die Ergebnisse in Tabelle III stehen in guter Übereinstimmung mit den früher mitgeteilten. Versuche, welche sonst in gleicher Weise wie die beistehenden, aber mit nur halbstündigem Stehen nach 10 Minuten währendem Rühren angestellt wurden, zeigten von den obigen kaum abweichende Resultate, wie Tabelle IV ausweist. Es wurde mit Ausnahme der drei letzten Versuche stets einmal mit neutraler 10proz. Chlorkaliumsolution nachgewaschen.

Bei Anwendung der von KLEIN vorgeschriebenen Verhältnisse und von 2 g Bitartrat waren kaum wesentlich abweichende Prozentergebnisse zu erwarten, als die in Tabelle IV verzeichneten. Dies zeigen nun auch die in Tabelle V enthaltenen Versuche. Es wurde bei denselben auf 40 ccm Flüssigkeit stets 2 g Bitartrat angewandt, nach dem 15 Minuten währenden Rühren noch $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Die Ausführung geschah sonst genau nach KLEINS Vorschrift; es unterblieb auch das Nachwaschen mit neutraler 10prozentiger Chlorkaliumsolution.

Die Versuche in Tabelle V ergeben keinen merklichen Unterschied in den Resultaten, je nachdem man kurze oder längere Zeit nach 10 Minuten dauerndem Rühren stehen liefs, und zeigen, dafs, wie ich schon oben sagte, die Ausbeute an Bitartrat stets ziemlich beträchtlich unter der theoretischen bleibt. Das Minus beläuft sich auf 1,50—1,86 p. z. bei den oben verzeichneten Temperaturen. Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, der nach KLEIN gefundenen Bitartratmenge eine kleine Korrektion hinzu zu addieren. Aus Tabelle V würde sich diese zu 0,0298—0,0373 g, im Mittel aus allen 5 Versuchen zu 0,0328 g berechnen.

Tabelle IV.

Datum	Temperatur der Flüssigkeit				ccm Normallauge	Gefundenes Bitartrat	
	vor dem Chlorkaliumzusatz	nach dem Chlorkaliumzusatz	nach dem Rühren	beim Filtrieren		g	p. z.
27./9.	27,5°	23,5°	23,5°	23,5°	13,04	2,4515	98,06
28./9.	25,5	21,5	22,5	23,5	13,05	2,4534	98,14
1./10.[1]	17,5	13,5	16,5	17,5	13,05		
„ [1]	„	„	„	„	13,05		
2./10.	24	20	22	23,5	13,05		
3./10.[2]	23,5	15,5	18,5	21,5	13,08	2,4590	98,36
11./10.	22	17,5	20,5	21,4	13,04	2,4515	98,06
„	20,5	16,5	18,5	20	13,05	2,4534	98,14
19./10.[3]	22,5	18,5	20,5	21,5	13,05		

[1] Bei diesem Versuche wurde bis zur Filtration kontinuierlich mit fliefsendem Wasser gekühlt.
[2] Diesmal ausnahmsweise 10 statt 5 g Chlorkalium zugesetzt.
[3] Das obige, chemisch reine Chlorkalium angewandt.

Tabelle V.

Datum	Temperatur der Flüssigkeit: vor dem Chlorkaliumzusatz	Temperatur der Flüssigkeit: nach dem Chlorkaliumzusatz	Temperatur der Flüssigkeit: nach dem Rühren	Temperatur der Flüssigkeit: beim Filtrieren	ccm Normallauge	Gefundenes Bitartrat: g	Gefundenes Bitartrat: p. z.
3./10.	23 °	17,5 °	21,5 °	22,5 °	10,44	1,9627	98,14
"	"	"	"	"	10,46	1,9665	98,32
5./10.[1]	16,5	12,5	15,5	17	10,48	1,9702	98,51
" [2]	"	"	"	"	10,46	1,9665	98,32
19./10.[3]	—	—	—	—	10,48	1,9702	98,51

Ich schlage daher vor, den nach KLEINS Methode direkt gefundenen Grammen sauren weins. Kaliums stets 0,0330 g hinzu zu zählen, bevor man auf Prozente umrechnet.

Da sich bei meinen Untersuchungen über die Kasserolemethode ergeben hatte, daſs beim Auskochen von Bitartrat mit Gips wahrscheinlich die Reaktion: $2C_4H_5O_6K + CaSO_4 = K_2SO_4 + C_4H_4O_6Ca + C_4H_6O_6$ eintritt, so wollte ich feststellen, in wie weit die Gegenwart von Gips die Resultate der Methode KLEINS beeinfluſst.

Zu dem Ende behandelte ich Gemische von je 2 g Bitartrat und 0,3 g[4] Gips genau nach den Angaben von KLEIN zur Ausziehung alles Löslichen. Zu der ersten Auskochung verwendete ich je 30 ccm, zu den späteren weniger Wasser. Bei dem einen Versuche (A) kochte ich bei der ersten Auslaugung 5 Minuten, bei dem andren Versuche (B) 10 Minuten, um so den Einfluſs der Kochdauer auf die Resultate kennen zu lernen. Bei den nachfolgenden (4) Extraktionen dauerte das Kochen jedesmal 5 Minuten. Zuletzt wurden die Rückstände auf dem Filter mit heiſsem Wasser völlig ausgewaschen. Dieselben waren schwefelsäurefrei und verhielten sich beim Verkohlen wie weins. Calcium. Die Filtrate wurden auf 40 ccm eingeengt, mit 5 g Chlorkalium versetzt und wie oben nach der Rührmethode weiter verarbeitet.

Die erhaltenen Bitartratfällungen verbrauchten

beim Versuche A

10,27 ccm Normallauge, entsprechend 1,9308 g od. 96,54 p. z. Bitartrat,

beim Versuche B

10,14 ccm Normallauge, entsprechend 1,9063 g od. 95,31 p. z. Bitartrat.

Es wird also auch die KLEINsche Methode durch Vorhandensein von Gips in den zu analysierenden Materialien unsicher. Vorläufig läſst

[1] Mit flieſsendem Wasser kontinuierlich gekühlt.

[2] Ebenso und diesmal nach 15 Minuten Rühren sofort filtriert. Letzteres ist also bei obiger Temperatur zulässig, in Übereinstimmung mit KLEINs Angabe.

[3] Das gereinigte Chlorkalium gebraucht und diesmal über Nacht stehen gelassen. Temperatur 19° um 12 Uhr nachts, 21,5° beim Filtrieren.

[4] 13,04 p. z. der Totalmasse.

es sich noch nicht absehen, ob die Resultate des Verfahrens bei stark gipshaltigen Materialien mit den Fabrikausbeuten an Cremor tartari in Einklang oder wenigstens in ein konstantes Verhältnis gebracht werden können.

Zum Schlusse möchte ich, auf Angaben WARINGTONS[1] fußend, noch an eine mögliche Fehlerquelle bei dieser Methode und bei dem Verfahren „à la casserole“ erinnern. Der genannte Autor hat in manchen Hefen und auch in einem Rohweinstein („argol“) wahrscheinlich in betrügerischer Absicht zugesetztes, kristallisiertes kohlens. Calcium angetroffen. Während nun nach WARINGTON amorphes Calciumkarbonat, wie es das in Hefen und Weinsteinen unter natürlichen Verhältnissen vorkommende meistens ist, sich mit Kaliumbitartrat leicht umsetzt, ist dies nach demselben Autor bei kristallisiertem kohlens. Calcium in weit geringerem Grade der Fall, selbst in heißer konzentrierter Flüssigkeit.

Bei der Fabrikation des Cremor tartari dauert nun aber das Erhitzen bis zum Sieden und (das etwa einstündige) Kochen der Flüssigkeit mit dem auszulaugenden Rohmateriale, zusammen genommen, jedenfalls viel länger, als man dies bei einem nach der Kasserolemethode oder nach KLEINS Verfahren (über die Kochdauer ist bei letzterem nichts vorgeschrieben) im Laboratorium ausgeführten Versuche in der Regel geschehen lassen wird. Hieraus müssen bei Anwesenheit von kohlens. Calcium, namentlich bei erfolgtem Zusatz des kristallisierten Salzes, worüber eine Besichtigung des Materials mit der Lupe Aufschluß geben würde, Differenzen im Ergebnisse an Bitartrat erwachsen.

Um mir ein Urteil darüber zu bilden, ob die Schwerzersetzbarkeit des kristallisierten kohlens. Calciums in der That eine derartige sei, daß durch dieselbe die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Methode von KLEIN und derjenigen „à la casserole“ mit den Fabrikresultaten in erheblichem Grade gefährdet werde, stellte ich die nachstehenden 4 Versuche an.

Je 4,38 g Bitartrat wurden mit 0,5 g fein gepulvertem und bei 100° getrocknetem Doppelspat und 40 ccm Wasser versetzt, wobei sich schon in der Kälte lebhaft Kohlensäure entwickelte. Sodann wurde bezw. 5, 10, 30 Minuten und 1 Stunde gekocht, ohne weiteres Erhitzen rasch möglichst vollständig neutralisiert, schließlich unter Sieden fertig gesättigt. Es wurden so verbraucht bei dem Versuche mit

5 Minuten	langem	Kochen	17,62	ccm Normallauge
10 „	„	„	17,12	„ „
30 „	„	„	16,86	„ „
1 Stunde	„	„	16,00	„ „

Hätte in einem der Fälle das kohlens. Calcium sein völlig theoretisches Neutralisierungsvermögen geäußert, so mußten 2,50 g Bitartrat

[1] *Chem. Soc. Journ.* 28. 957. 960

übrig bleiben, welche nur 13,30 ccm Normallauge verbraucht haben würden. Die Resultate erweisen, daſs der Grad der Einwirkung in ziemlich erheblichem Maſse von der Zeitdauer des Kochens abhängt und daſs auch nach 1 Stunde die Reaktion noch nicht vollendet ist.

Sollten Rohmaterialien zur Analyse gelangen, welche kristallisiertes kohlens. Calcium enthalten, so wird es sehr schwer sein, die Resultate der Bitartratbestimmung mit den Ausbeuten der fabrikmäſsigen Erzeugung von Cremor tartari in Einklang zu bringen, da bei der Auslaugung auſser der Dauer des Siedens natürlich auch die mehr oder weniger sorgfältige Pulverisierung der Probe eine Rolle spielt.

Die erwähnte Fehlerquelle würde vor allem für die technisch seither fast allgemein angewandte gewöhnliche Auskochungsmethode in Betracht kommen, bei welcher durch die Reaktion zwischen dem sauren weins. Kalium und dem Calciumkarbonat einerseits neutrales weins. Kalium, anderseits weins. Calcium entsteht, die beide verloren gehen. Weniger würde sich jene Fehlerquelle in solchen Fabriken fühlbar machen, welche gemäſs Vernieres[1] Vorschrift das in den Mutterlaugen der Cremor tartari etc. Fabrikation, beim wiederholtem Gebrauche zum Ausziehen neuen Rohmaterials etc. sich ansammelnde neutrale weins. Kalium durch Schwefelsäurezusatz in Bitartrat überführen. Der Einfluſs der Kochdauer würde sich hier nur noch auf die Menge der in das Calciumsalz übergehenden Weinsäure erstrecken.

Sollte Vernieres Arbeitsmodus, wie wohl zu erwarten steht, sich allgemeiner einbürgern, so könnte man wohl bei der Bitartratanalyse calciumkarbonathaltigen und überhaupt jedes beim Auskochen neutrales weins. Kalium ergebenden oder letzteres schon an sich enthaltenden Rohmaterials den auf 40 ccm verdampften Auszug mit Essigsäure (z. B. 5 ccm) versetzen, um auch das in diesem enthaltene neutrale Kaliumtartrat in das saure Salz zu verwandeln und als solches mitzubestimmen. Absolut richtig könnten natürlicherweise auch hier die Resultate nur dann werden, wenn der Modus des Auskochens völlig dem in den Fabriken gebräuchlichen angepaſst würde.

Daſs die Löslichkeit[2] des Weinsteins in Essigsäure der Anwendung der letzteren zum obigen Zwecke nicht entgegen steht, wird u. a. aus Tabelle VI. erhellen, welche zeigt, daſs selbst beträchtliche Mengen des Säurehydrats die Löslichkeit des Bitartrats in 10proz. Chlorkaliumlösung nicht merklich erhöhen.

Bei den einschlägigen Versuchen wurde 2,5 g Bitartrat in weniger als 55 ccm heiſsem Wasser gelöst, die in der Ruhe rasch abgekühlte Lösung mit der gewünschten Menge Eisessig (100proz.) vom spez. Gewichte 1,0553 versetzt, auf 55 ccm verdünnt, 5 g festes Chlorkalium hinzugefügt, 5 Minuten gerührt, über Nacht stehen gelassen, der Niederschlag mit einer mit Bitartrat gesättigten 10proz. Chlorkaliumlösung vollständig (15 mal genügte) gewaschen, sodann titriert.

[1] Im Auszuge in *Il Farmacista Italiano.* 10. (1886.) 136.
[2] Nach Warington, *Chem. Soc. Journ.* 28. 948, vermehrte ein Zusatz von 0,8106 g Essigsäurehydrat auf 100 ccm die Löslichkeit des Bitartrats in reinem Wasser nicht.

Tabelle VI.

Datum	Temperatur der Flüssigkeit		Eisessig		ccm Normallauge	Gefundenes Bitartrat	
	12 Uhr nachts	beim Filtrieren	ccm	= g		g	p. z.
6./10.	20 °	23,5 °	0,50	0,528	13,06	2,4553	98,21
20./10.	19	20	1,30	1,372	13,07	2,4572	98,29
„	„	21	4,75	5,010	13,05	2,4534	98,14
21./10.	19,5	21	9,50	10,020	13,07	2,4572	98,29

Schnitzers[1] schon durch Versuche von Warington (l. c. pag. 948) für sonst rein wässerige (essigsäurehaltige) Lösungen widerlegte Angabe, daſs Zitronensäure Bitartrat schwerer löse als irgend eine andre Säure, trifft nach Tabelle VI und nach früher von mir mitgeteilten Versuchen mit Zitronensäure[2] auch nicht für chlorkaliumhaltige Lösungen zu.

Sollte nach Vernieres Vorgange bei der Cremor tartari-Fabrikation allgemein auch noch die in Form des Calciumsalzes in den Rohmaterialien enthaltene Weinsäure, durch Behandlung der Masse mit Schwefelsäure und einem Kaliumsalze, in Kaliumbitartrat übergeführt werden, so könnte man vielleicht die Bestimmung der erhältlichen Ausbeute an Bitartrat nach einer der Methoden zur Ermittelung der Totalweinsäure ausführen, etwa nach dem Oxalsäureverfahren Warington-Grosjean.[3] Empfehlenswerter würde es aber wohl sein, für den angeregten Fall eine besondere, dem modifiziertem Arbeitsmodus in der Cremor tartari-Fabrikation nachgebildete Methode auszuarbeiten.

Rom. Arthur Borntraeger.

Druckfehler-Berichtigung

zum I. Teile dieses Artikels in No. 37.

S. 551. Z. 20 von oben lies: **1250** ccm Wasser, statt 12,50.
„ 554. „ 35 „ „ „ in **8** malen, statt 2 malen.
„ 556. Tabelle I. Rubrik Weins. Calcium. Z. 3 von oben 4,5481 statt 4,5530
Wo Gmelin-Kraut, *Organ. Chemie* citiert ist, ist: „4. Aufl. 1852" eingeschalten.

Kleine Mitteilungen.

Mittel gegen Mücken und Mückenstiche. Nach Versuchen die E. Mylius selbst anstellte, gibt es kein sicheres Mittel, um sich die Mücken für mehrere Stunden vom Körper fernzuhalten; am besten wirkt noch ein Bepinseln der un-

[1] *Dingl. pol. Journ.* **164.** 132. *Ztschr. anal. Chem.* **1.** 384.
[2] *Ztschr. anal. Chem.* **25.** 348.
[3] *Chem. Soc. Journ.* **28.** 973. **35.** 341. Vgl. auch *Ztschr. anal. Chem.* **24.** 879. **25.** 327—359.

bedeckten Körperteile mit Tinctura Pyrethri rosei mit einem Zusatz von ätherischen Ölen mit hohem Siedepunkt (aber kein Nelkenöl, welches die Haut leicht reizt) C. Haver empfiehlt der Tinktur ca. 10 p. z. Glycerin zuzusetzen; das sei deshalb sehr zweckmäfsig, weil durch den Glycerinzusatz das allzu rasche Verdunsten der ätherischen Öle verhindert werde. — Tabakrauch verscheucht die Mücken bekanntlich sehr wirksam; als guter Ersatz dient ein Räucherpulver aus Insektenpulver mit einem Zusatz von Benzoë, ätherischen Ölen und etwas Salpeter. Angezündet verglimmt dasselbe unter starker Rauchentwickelung und tötet und vertreibt alle Insekten im Umkreis.

Als Mittel gegen Insektenstiche dient gewöhnlich Salmiakgeist. E. Mylius hat Stifte geformt aus kohlsaurem Ammonium, Kampfer und Menthol, welche auf die nafsgemachte Stichstelle gerieben werden. Solche Stifte sollen sich sehr gut bewähren.

Dagegen empfiehlt Bernbeck nachstehende Formeln:

Collodii elastici 10,0
Acidi salicylici 1,0

oder:

Collodii elastici 10,0
Hydrargyri bichlorati 0,01

Beide Lösungen sollen gleich gut sein und den Salmiakgeist vollkommen überflüssig machen; falls man nach erfolgtem Stiche die betreffende Stelle sofort bestreicht, läfst der Schmerz sogleich nach, auch kommt es nur in den seltensten Fällen zu Anschwellungen. (*Pharm. Centrh.* 1887. S. 414.)

Grubengas zur Kesselheizung. Seitdem man bei der Untersuchung der Schlagwetterexplosionen auf die Beschaffenheit der den Steinkohlengruben entströmenden Gase näher eingegangen ist, hat man die Möglichkeit ins Auge gefafst, die explosiblen und daher brennbaren Gase, anstatt sie durch den zugeführten Luftstrom der Grubenventilation zu verdünnen und in die freie Luft entweichen zu lassen, aus der Grube in verwendbarer Zusammensetzung abzusaugen und nach Art des Naturgases in Pennsylvanien der Kesselheizung zuzuführen. (Stärkere Gasausströmungen, sogenannte „Bläser“, sind schon in früheren Fällen unter Tage entzündet und brennend erhalten worden, wie denn z. B. auf der fiskalischen Grube Louisenthal bei Saarbrücken eine solche, fast 1/2 m hoch brennende Flamme eines Bläsers zur Beleuchtung der Förderstrecke dient.) Dieser Gedanke und die dazu erforderlichen Apparate zum Aufsaugen der Grubengase und deren Zuführung unter die Kessel sind von dem Direktor Hilt zu Aachen auf der Königsgrube im Wurmreviere ins Werk gesetzt worden. Aus den frisch angehauenen Flötzteilen wird das aufsteigende Grubengas in einem Röhrensysteme durch eine Luftsaugemaschine in die Höhe geführt, und enthält die angesaugte Luft 6—12 p. z. Grubengas, während die in der Grube zurückbleibende Luft davon nur 3/4—1/4 p. z. zurückhält, womit derselben die Gefährlichkeit der Explosivität benommen ist. Der Gehalt der abgeführten Luft an Grubengas fällt so gering aus, weil vor die Arbeitsörter 3—4 cbm Luft pro Kopf zur Versorgung mit frischer Luft zugeführt werden müssen. Die angesaugte Grubenluft wird mittels dieser unter die Kessel geführt, und hat sich bei der täglichen Produktion von 1000 cbm Luft schon ein merklicher Vorteil erzielen lassen, welcher bei geeigneter Ausdehnung des unterirdischen Röhrennetzes zu einer Ersparnis von 60 000—70 000 Mk. jährlich an Heizmaterial gebracht werden könnte. Die rentabelste Verwendung aber würde dieses Grubengas als Ersatz des Leuchtgases bei Gaskraftmaschinen unter geeigneter Konstruktionsänderung derselben finden, da sich leicht der Kubikmeter zu 10 Pf. anstatt 15 Pf. für Leuchtgas liefern liefse, und würde der Vereinigungsgesellschaft im Wurmreviere aus deren gesamten Grubenbestande bei Lieferung von Grubengas ein jährlicher Gewinn von 500 000 Mk. erwachsen. (*Glückauf. Berg- und Hüttenm.-Ztg.* 1887. 289)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 40. VII. Jahrgang. 8. Oktober 1887.

Original-Abhandlungen.

Über einige Laboratoriumsapparate.

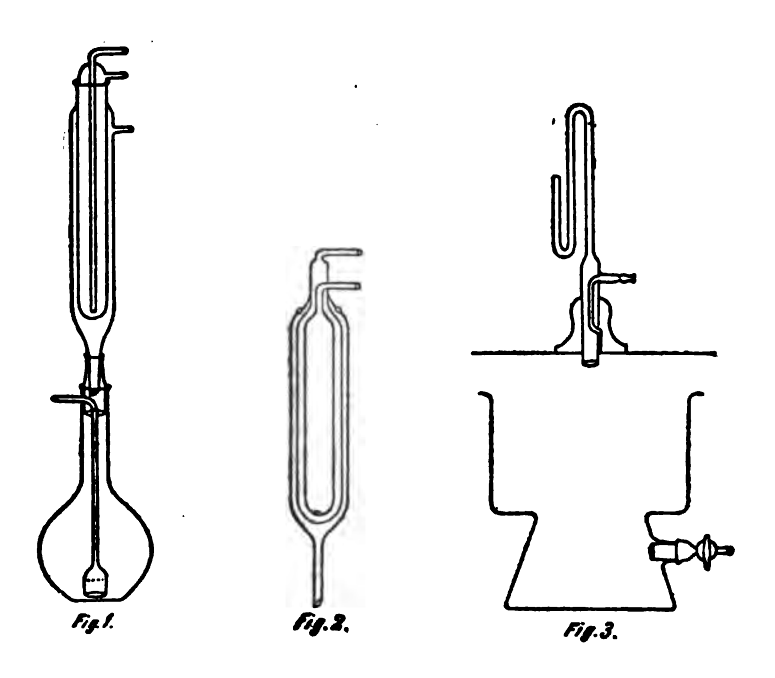
Fig. 1 stellt ein Apparat dar, der sich besonders zu Chlorürungen eignen dürfte, weil die einzelnen Teile nur durch Schliffe verbunden sind. Er besteht aus einem Kochkolben mit seitlichem Ansatzrohr, in den Hals des Kolbens ist ein beiderseits offenes Schliffstück eingesetzt, an welches innen das eigentliche Gasleitungsrohr angelötet ist. Letzteres erweitert sich unten und besitzt an dieser Stelle mehrere kleine Löcher, durch welche das eingeleitete Gas in feinen Blasen austritt; da es an seinem untern Ende offen ist, kann es leicht gereinigt werden.

In das erwähnte Schliffstück ist oben die Umhüllungsröhre eines Kühlers mit innerer Kühlung eingeschliffen, weil bei manchen Chlorürungen ein Rückflufskühler nötig ist. Der Kühlkörper ist gleichfalls in die Umhüllungsröhre eingeschliffen, und besitzt letztere ein Ableitungsröhrchen für überschüssiges Chlor.

In Fällen, wo das Chlor nicht in der Flüssigkeit aufsteigen, sondern nur mit dem Dampf des zu chlorürenden Körpers gemischt werden soll (wie bei der Darstellung der Monochloressigsäure), wird statt der erwähnten Einleitungsröhre eine solche eingesetzt, welche nur etwa bis in die Mitte des Kolbens reicht und keine Erweiterung etc. zu besitzen braucht.

Der bei vorstehendem Apparat beschriebene Kühler kann ebenso wie der Kühler Fig. 2, dessen Konstruktion aus der Zeichnung unmittelbar hervorgeht, ohne weiteres auf jedes Gefäfs aufgesetzt werden und der letztere namentlich bei Extraktionen Verwendung finden.

Fig. 3 veranschaulicht einen Exsikkator, der sowohl luftleer gemacht als auch mit beliebigen Gasen gefüllt werden kann. Er hat zwei Hähne: einen untern von gewöhnlicher Art und einen in den Tubulus des Deckels eingeschliffenen, der eine Kombination von Hahn mit Manometer darstellt. Durch den hohlen, eingeschliffenen Teil läuft ein Röhrchen, welches einerseits vermittelst des seitlichen Ansatzrohres mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden kann, anderseits durch eine in den Tubulus eingeschliffene Rinne mit dem Innenraum des Exsikkators kommuniziert. Die Manometerröhre könnte zwar ganz mit Quecksilber gefüllt werden, dann würde jedoch das Quecksilber erst zu sinken anfangen, wenn die Verdünnung sich dem Vakuum näherte. Um aber auch beliebige andre Verdünnungsgrade zu erkennen empfiehlt es sich, über dem Quecksilber eine kurze Luftsäule abzusperren, aus deren Verlängerung bei zunehmender Verdünnung die Gröfse der letztern auf Grund des MARIOTTEschen Gesetzes beobachtet wird, und den einen Schenkel mit einer Teilung zu versehen.


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Das Füllen des Exsikkators mit fremden Gasen kann entweder durch Verdrängen der Luft oder nach vorherigem Auspumpen derselben geschehen.

In letzterm Fall, sowie wenn kein fremdes Gas verwendet wird, ist der untere Hahn überflüssig.

Schliefslich erwähne ich noch, dafs die unten genannte Firma auf meine Veranlassung Sätze von Wasserbadringen aus glattem Glas

herstellt, welche sehr leicht rein gehalten werden können, gut gekühlt und kaum zerbrechlicher als Porzellanringe sind.

Die beschriebenen Artikel liefert in richtiger Ausführung die bekannte Firma ALT, EBERHARDT & JÄGER in Ilmenau.

Neustadt a/Hardt. E. POLLAK.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über die Bestimmung einiger Stoffe in Seifen, von F. M. HORN. $NaCl, Na_2CO_3$ und Na_2SO_4 werden nach vielen bisher üblichen Vorschriften derart bestimmt, dafs man die Seife, wie sie ist, in sogenanntem absoluten Alkohol auflöst, das Unlösliche abfiltriert, mit Alkohol wäscht, dann den Rückstand mit heifsem Wasser behandelt, das in Wasser Unlösliche für sich bestimmt und das wässerige Filtrat in drei Teile teilt.

Ein Teil wird zur Titration des Na_2CO_3, der zweite zur Chlor- und der dritte zur Schwefelsäurebestimmung verwendet.

Diese ganze Vorschrift ist aus folgenden Gründen falsch:

Zunächst ist eine beträchliche Menge der oben erwähnten Salze in dem sogenannten absoluten Alkohol des Handels löslich, selbstverständlich ist je nach der Gradhaltigkeit und Menge des angewendeten Alkohols die Menge der in Lösung gehenden Salze verschieden, doch würde der Fehler, welcher dadurch entsteht, nicht so grofs werden, wenn die Seifen nicht wasserhaltig wären.

Die Seifen weisen einen Wassergehalt von 20—60 und mehr, im Durchschnitt von 35 p. z. auf; dieses Wasser verdünnt den angewendeten Alkohol sehr stark, und eine Folge dessen ist, dafs noch mehr Salze in das alkoholische Filtrat gelangen. Da für die Finanzbehörden der NaCl(KCl)-Gehalt öfters genau erhoben werden mufs, so ist ein solches Verfahren selbstverständlich unbrauchbar. Verf. hat in dieser Richtung mehrere Analysen durchgeführt und führt die Ergebnisse zweier derselben, bei denen das oben besprochene, als auch das von ihm später angeführte Verfahren angewendet wurde, an:

(Gew. Proz.)

I.	H_2O	$NaCl$	Na_2CO_3	Na_2SO_4
Glycerin (Harz)-Seife	35,7	3,86	2,01	0,73
Mandelseife (Kokosnufsölseife)	55,4	4,58	1,66	0,61
II.				
Glycerinseife	35,7	5,06	3,96	1,25
Kokosnufsölseife	55,4	9,5	3,35	1,28

Beide Seifen gehören zu den schlechtesten Toilette-Seifen, die hier in den gewöhnlichen Bazars verkauft werden.

Die oben angeführten Zahlen sind sprechend genug, da sich ein Fehler von 50 p. z. und darüber in jeder Bestimmung ergibt.

Man mufs deshalb, weil in manchen Fällen der Chlorgehalt von hoher Wichtigkeit ist, die Seife in Wasser lösen, die Fette bezw. Harzsäuren mit Salpetersäure abscheiden und im salpetersauren Filtrat derselben das Chlor mit Silbernitrat in bekannter Weise fällen und bestimmen.

Will man $Na_2CO_3(K_2CO_3)$ bestimmen, so mufs man die Seife durch längere Zeit erst bei 20—40° und dann erst bei 110—120° trocknen, da bei vielen Seifen nur durch diesen Vorgang das gesamte Wasser entfernbar ist, ein etwaiger Verlust an flüchtigen Fettsäuren oder Glycerin ist hierbei belanglos. Die nun getrocknete und wasserfreie Seife wird in möglichst hochgradigem Alkohol (mindestens 97,5 bis 98 Gew.-Proz.) gelöst, das Unlösliche abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt und im Filtrat das Na_2CO_3 durch Titration bestimmt.

Noch besser ist es, wenn man eine direkte CO_2-Bestimmung in der Seife vornimmt.

Das $Na_2SO_4(K_2SO_4)$ kann in einem Teile des wässerigen Auszuges des Alkohol-Rückstandes bestimmt werden; es kann jedoch auch eine Schwefelsäurebestimmung im salzsauren Auszuge der Asche vorgenommen werden, da die schwefelsauren Alkalien nicht so flüchtig sind, als die Chloralkalien. (*Ztschr. f. d. Chem. Ind.* 1887. H. 16. 85.)

Neue Reaktion auf Eisen, von F. P. Venable. Eine Kobaltnitratlösung wird auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure blau; fügt man aber unreine Salzsäure hinzu, so erhält man eine grüne Färbung. Diese grüne Färbung wird durch die Gegenwart von Eisen veranlafst und läfst sich vorzüglich zur Entdeckung geringer Spuren Eisen, namentlich bei Prüfung starker Säuren, verwenden. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist so grofs, dafs die Hinzufügung von $^3/_{100000}$ g Eisenoxyd zu einer rein blauen Kobaltnitratlösung in starker Salzsäure eine deutliche Grünfärbung hervorruft, die um so lebhafter hervortritt, je mehr Eisensalz hinzugefügt wird. Gibt man zu viel Eisensalzlösung hinzu, so entsteht infolge des dadurch zugefügten Wassers die bekannte rosenrote Färbung. Die Reaktion wird durch Eisenoxydulsalze nicht hervorgerufen, aber auch nicht beeinträchtigt. (*Journ. of anal. Chem.* 1887. 312.)

Zur Unterscheidung von Leinöl und Leinölfirnis [1], von E. Hahn. Am einfachsten läfst sich Leinöl von Leinölfirnis dadurch unterscheiden, dafs ersterer mit Kalkwasser beim Zusammenschütteln das bekannte Liniment gibt, während durch Zusammenschütteln gleicher Teile Leinölfirnis und Kalkwasser keine bleibende Emulsion herzustellen gelingt.

---

[1] S. *Rep. d. analyt. Chemie.* 1887. S. 507.

Sogenannter weiſser Leinölfirnis (gebleichter) verhält sich wie Leinöl, nur fällt dabei die Farbe des erhaltenen Liniments rein weiſs aus und nicht gelb. (*Pharm. Ztg.* 1887. 449.)

Die Haltbarkeit der Sublimatlösungen, von VICTOR MEYER. Lösungen von Sublimat in destilliertem Wasser erleiden nach 36 tägigem Stehen, obgleich sie einen geringen weiſsen Niederschlag absondern, einen nennenswerten Verlust an $HgCl_2$ nicht, gleichgültig ob sie in offenen, leicht bedeckten oder gut geschlossenen Gefäſsen aufbewahrt werden. Lösungen von $HgCl_2$ in Göttinger Leitungswasser, noch mehr aber in schlechtem Brunnenwasser oder Teichwasser, scheiden bei längerem Stehen (38 Tage) beträchtliche Mengen des Salzes aus, am meisten in offenen, weniger in leicht mit Filtrierpapier verbundenen, am wenigsten in gut verkorkten Gefäſsen. Durch Zusatz einer dem $HgCl_2$ gleichen Menge von Kochsalz wird im letzten Falle, also bei gut verkorktem Gefäſse, wenig geändert, die Ausscheidungsmenge bleibt nahezu dieselbe. Bei offenen und lose verschlossenen Gefäſsen wirkt der Kochsalzzusatz dagegen entschieden konservierend. Auch durch Vermehrung des Kochsalzzusatzes wurde in nur mit Filtrierpapier verbundenen Gefäſsen die $HgCl_2$-Ausscheidung zwar verringert, aber fand doch noch in merklichem Maſse statt. Versuche mit gröſserem ClNa-Zusatz bei gut verkorkten Gefäſsen werden noch angestellt werden. (*Pharm. Centralh.* 1887. 430.)

Zur maſsanalytischen Bestimmung der salpetrigen Säure, von A. G. GREEN und F. EVERSHED. Verf. beschreiben eine Abänderung des von A. G. GREEN und S. RIDEAL gefundenen Verfahrens zur Bestimmung von salpetriger Säure mit Anilin, welche ein schnelles Arbeiten ermöglichen soll. Die Benutzung der Diazoreaktion zur Salpetrigsäurebestimmung hat vor den gewöhnlich benutzten, auf Oxydation beruhenden Untersuchungsmethoden den groſsen Vorzug, daſs andre in den zu untersuchenden Stoffen vorhandene, oxydierbare Verbindungen keinen Einfluſs ausüben. GREEN und EVERSHED verfahren so, daſs sie zu 25 ccm Normal-Anilinlösung (93 g Anilin und 450 ccm Salzsäure in 1 l Wasser), welches durch etwas Eis gekühlt wird, aus einer Bürette unter beständigem Schütteln von der zu untersuchenden Nitritlösung flieſsen lassen. Von Zeit zu Zeit werden Tropfen der Mischung auf einem weiſsen Porzellanteller mit einer Lösung von Stärke und Jodkalium zusammengebracht. Sobald eine eintretende Blaufärbung das Vorhandensein von unzersetzter salpetriger Säure anzeigt, hört man mit weiterem Nitritzusatze auf und läſst die Lösung in geschlossenem Kolben während einiger Minuten im Eise stehen. Hierauf prüft man wiederum und fährt so lange fort, bis die Lösung nach einstündigem Stehen einen schwachen Überschuſs von salpetriger Säure zeigt. Die Verfasser haben die nach diesem Verfahren gefundenen Endzahlen mit den durch die von KINNICUTT und NEF angegebenen durch Titration mit Chamäleon und Oxalsäure gelieferten verglichen und finden, daſs bei der Analyse von Natriumnitrit höchstens

ein Unterschied von einigen Zehntel eines Prozentes vorkommt. (*Journ. of the Soc. of Chemical Industry.* 1886. Bd. 5. S. 633. *Dingl. pol. Journ.* 1887. **265.** 317.)

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Die Untersuchung von Luxuslikören, von Otto Reinke. Die Untersuchung der billigen Branntweine erstreckt sich für gewöhnlich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts, des Alkohols, der Fuselöle, der zugesetzten ätherischen Öle und Ätherarten.

Bei feineren Waren ist die Bestimmung des Gesamtrückstandes, der Asche, des Zuckers, der Gerbsäure, der Bitterstoffe, der aromatischen Stoffe, der Farbstoffe oft eine erwünschte. Bezüglich der aromatischen Stoffe, Bitterstoffe und Ätherarten läfst die chemische Analyse allerdings den Bearbeiter im Stiche; ohne eine gute Droguenkenntnis Findigkeit und ohne eine feine Zunge und Nase ist man in seinem Können bald erschöpft. Lohnt sich die Analyse von Kognak, Rum und Arrak doch überhaupt nur bei Kontrollversuchen mit anerkannt unverfälschten Waren. Die Analyse folgender, für den Export bestimmter Luxus-Liköre wurde daher auch nur in der Absicht gemacht, einige Zahlen über den Extrakt-, Zucker-, Alkoholgehalt zu gewinnen, sowie ihr Verhalten im Geruch und Geschmack zu den importierten Likören zu bestimmen, aber nicht in dem Sinne, Rezepte ausfindig zu machen, um den bewährten Exportfirmen irgendwie ins Handwerk zu pfuschen.

Die Bestimmung des spez. Gew. geschah pyknometrisch. Bei der Alkoholbestimmung wurden 100 ccm zu 100 ccm, bei dem Punsch 100 g zu 100 g destilliert. Die Polarisation geschah mit 26,048 g zu 100 ccm verdünnt im 200 resp. 100 mm Rohr (event. nach vorheriger Entfärbung mit Bleiessig etc.) des Polarisationsapparates von Soleil-Ventzke-Scheibler, sowie des Halbschattenapparates. Zur Extraktbestimmung wurden ca. 10 g in einer Platinschale eingedampft und bei 150° C. getrocknet; zur Aschenbestimmung wurde dieselbe Menge verwendet. Zum Invertieren wurden 10 g mit 220 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (1,125 spez. Gew.) 1½ Stunden gekocht, fast neutralisiert und zu 550 ccm aufgefüllt; 25 ccm wurden zur Reduktion verwendet.

Da 10 ccm einer 10 prozentigen Lösung der folgenden Liköre mit 5 ccm Fehlingscher Lösung keine oder nur höchst geringe Reduktion gaben, war der Zusatz von Stärkezucker ausgeschlossen; auch wurden nirgends Trübungen durch Dextrinausscheidungen bei Zusatz von 90 ccm Alkohol zu 10 ccm der Liköre beobachtet. Die Saccharometer-Anzeige des Destillationsrückstandes entsprach meist genau dem durch direktes Eindampfen gefundenen Extraktgehalte.

In den Fällen, in welchen durch Fehlingsche Lösung direkt eine Reduktion eintritt, müfste mithin mit Salzsäure invertiert werden, um die Linksdrehung im Polarisationsapparate zu konstatieren, welche Rohrzucker nach dem Invertieren zeigt. In dem aus Rohrzucker und Säuren hergestellten Raffinadesaft, als Körper für geringe Liköre dienend, sind meist schon 33 p. z. des Rohrzuckers inventiert. Bei

aus Planzensäften und Rohrzucker oder aus Stärkezucker und Rohrzucker hergestellten Likören (zu feinen Luxuslikören eignet sich Stärkezucker nicht, da nach längerer Zeit der Geschmack der Liköre leidet) ist die quantitative Bestimmung der einzelnen Zuckerarten unzuverlässig und ungenau.

Importierter Schwedischer Punsch:

Carlshamns Punsch von Otto Wallenius & Co., Göteborg	Göteborg-Punsch v. Johann Larson & Co., Göteborg	Caloric-Punsch
Farbe: hellgelb	gelb	hellgelb
Reaktion: 100 ccm=0,9 ccm Normal-Natron	0,5 ccm Normal-Natron	0,6 ccm Normal-Natron
Geschmack: Kognak-Aroma	—	—
Spez. Gew.: 1,1169	1,0818	1,0834
Alkohol: 23,38 Vol.-Proz. =16,62 Gew.-Proz.	25,48 Vol.-Proz. 18,69 Gew. Proz.	25,24 Vol.-Proz. 18,50 Gew.-Proz.
Extrakt: 36,64 p. z.	27,97 p. z. 27,24 p. z. B. im Destillations-Rückstande (100 g: 100 g)	28,20 p. z. Saccharometer im Destillations-Rückstand (100 g: 100 g) 27,8 p. z. B.
Asche: 0,025 p. z.	0,021 p. z.	—
Direkte Kupferreduktion: gering	gering	gering
Rohrzucker, berechnet aus der Kupfer-Reduktion nach dem Invertieren: 31,39 p. z.	24,73 p. z.	25,18 p. z.

Deutsche Liköre:

Mandarinen-Ginger of East-India.

Farbe: rot, nachgewiesen wurde Anilinrot.
Reaktion: zart sauer.
Geschmack: rein nach Ingwer.
Spez. Gew. 1,1343.
Alkohol 32,03 Vol.-Proz.
Extrakt 41,71 p. z.
Saccharometer-Anzeige im entgeisteten Likör (Vol.: Vol. aufgefüllt) 41,6 p. z.-B.

Polarisation: 40,1 p. z. Rohrzucker.
Direkte Kupferreduktion: nicht.

Litthauer Magenbitter.

Farbe: rot, nachgewiesen wurde Analinrot.
Reaktion: zart sauer.
Geschmack und Geruch nach Kardamon, Kalmus, Nelken, Zimt, Carduibenediktenkraut.
Spez. Gew. 0,9692.
Alkohol 46,64 Vol.-Proz.
Extrakt 10,95 p. z.
Saccharometer-Anzeige des entgeisteten Likörs (Vol.: Vol aufgefüllt) 10,30 p. z. B.
Polarisation: 9,48 Rohrzucker.
Direkte Kupferreduktion: nicht.

Angostura.

Farbe: orangerot bis braun, mit Wasser trübe.
Reaktion: neutral.
Geruch nach Zimt und Nelken.
Spez. Gew. 0,954.
Alkohol 49,66 Vol.-Proz.
Extrakt 5,85 p. z.
Polarisation: 4,16 p. z. Rohrzucker.
Direkte Kupferreduktion: nicht.

Absinth.

Farbe: gelbgrün, mit Wasser milchig.
Reaktion: neutral.
Geschmack: stark ätherisch, sowie nach Fenchel und Anis.
Spez. Gew. 0,9195.
Alkohol 59,18 Vol.-Proz.
Polarisation: direkt im 200 mm-Rohr +0,2°
Direkte Kupferreduktion: nicht.

Curaçao.

Farbe: braungelb.
Reaktion: zart sauer.
Geschmack: feiner Geruch und Geschmack nach Apfelsinen und Pomeranzen.
Spez. Gew. 1,0439
Alkohol 40,20 Vol.-Proz.
Extrakt 25,45 p. z.
Polarisation: 22,50 p. z. Rohrzucker (?)
Direkte Kupferreduktion: Spuren.

Chartreuse.

Farbe: gelb, Geschmack: süßlich, etwas scharf aromatisch, anis- und angelikaartig.
Reaktion: neutral.

Spez. Gew. 1,0799.
Alkohol 43,18 Vol.-Proz.
Extrakt 36,11 Gew.-Proz.
Polarisation: 34,35 p. z. Rohrzucker.
Direkte Reduktion der FEHLINGschen Lösung blieb aus, bei einer zweiten Probe gaben 100 g Likör 0,88 g Kupfer.

Kakao.

Farbe: zart gelbbraun.
Reaktion: neutral.
Geschmack: feiner Kakao- und Vanille-Geschmack.
Spez. Gew. 1,1338.
Alkohol 26,68 Vol.-Proz.
Extrakt 40,68 p. z.
Polarisation: 30,4 p. z. Rohrzucker.
Direkte Kupferreduktion: minimal.

Pfefferminzlikör.

Farblos, mit Wasser opalisierend.
Reaktion: neutral.
Geruch und Geschmack: stark nach Pfefferminz.
Spez. Gew. 1,0661.
Alkohol 34,61 Vol.-Proz.
Extrakt 27,92 p. z.
Saccharometer-Anzeige des Destillations-Rückstandes (100 ccm: 100 ccm) 27,80 p. z.
Polarisation: 27,8 p. z. Rohrzucker.
Direkte Kupferreduktion: nicht

Ein zur Kontrolle mit Stärkezucker bereiteter Likör gab einen sich leicht bräunenden Extrakt, starke Fällung mit Alkohol und direkte starke Reduktion der FEHLINGschen Lösung. (*Ind. Blätter.* 1887. 273.)

5. Bakteriologisches.

Über den Keimgehalt von Seifen und Verbandmaterialien, von v. EISELSBERG. Auf Anregung von BILLROTH hat E. es unternommen, die Seifen und Verbandmaterialien, wie sie in der Klinik benutzt wurden, auf ihre Reinheit an Bakterien zu untersuchen. Er verfuhr dabei in der gewohnten Weise, daſs er kleine Teile von den Untersuchungsobjekten mit den nötigen Kautelen in Nährgelatine- oder Agar-Agar-Eprouvetten brachte und bei geeigneter Temperatur im Brutofen die eventuelle Entwickelung der Bakterien beobachtete. Eine genauere Feststellung der Art der Pilze schien E. nicht nötig, da der Nachweis von Bakterien allein schon genügt, um zu zeigen, daſs eine Infektion durch die untersuchten Materialien möglich ist. Die erhaltenen, sehr bemerkenswerten Resultate sind kurz folgende:

Unter den Seifen erwiesen sich Glycerin-, Mandel- und UNNAsche Sublimatseife (*Pharm. Centralh.* 27.58) in ihrem Zentrum stets absolut

keimfrei, dagegen ergaben Schmierseifen und ganz besonders Kernseifen zu wiederholten malen Entwickelung von Pilzkolonien.

Seifenproben von der Oberfläche der Stücke, so wie sie im Operationssaal im Gebrauch waren, ergaben meist negative Resultate; einige male aber zeigten sich doch Pilzkolonien, so einmal auch Kolonien von Staphylococcus pyogenes aureus. Es liefs sich konstatieren, dafs das betreffende Seifenstück vordem zum Abwaschen eines kurz vorher spontan aufgebrochenen Panaritiums gedient hatte.

Hatte die Kernseife während 1/2 Stunde in einer 1 p. m. Sublimatlösung gelegen, so erwies sich die Oberfläche als vollständig keimfrei.

Die in der Geburtshilfe oft benutzte Mandelkleie zeigte sich stets als sehr unrein; durch Erhitzen auf 100° während einer halben Stunde ward sie vollständig sterilisiert.

Sehr wichtig sind die Ergebnisse der Untersuchung der gewöhnlichen hydrophilen Gaze, da sie einen Hauptbestandteil des Verbandes bildet und zur Bereitung der Jodoformgaze u. s. w. dient. Es zeigte sich, dafs sich selbst von Stücken, die der Mitte der direkt vom Lieferanten gebrachten Gazeballen entnommen waren, unter 40 mal 30 mal reichliche Kolonien entwickelten; noch bedeutend schlechtere Resultate aber ergaben Untersuchungen der im Operationssaal und in den Krankenräumen vorrätigen Gaze, in welcher sich wiederum unter zahlreichen andern Pilzsorten auch verschiedene Eiterkokken nachweisen liefsen.

Die sterilisierte Sublimatgaze, wie sie in der Billrothschen Klinik anstatt der Schwämme bei Laparotomien benutzt wird, erwies sich als vollständig keimfrei, dagegen zeigte sich die auf gewöhnliche Weise durch Verdunsten von alkoholisch-ätherischer Lösung von Jodoform frisch dargestellte Jodoformgaze unter 47 malen 17 mal verunreinigt, die aus den Behältern des Operationssaales entnommene ergab unter 32 mal 20 mal Kulturentwickelung. Im Gegensatz hierzu wurde die Karbolgaze, sowie, was besonders wichtig ist, die Jodoformgaze, welche durch Einreiben von Jodoformpulver in Karbolgaze dargestellt war, desgleichen die so bereitete Jodoformtanningaze stets als vollständig steril gefunden.

Des weiteren wurden in derselben Weise Jodoformdochte, Brunssche Verbandwatte, Penghawar Djambi, gewöhnliche Watte, Kalikot, Prefsschwamm, Tupelo, Laminaria untersucht. Alle erwiesen sich als nicht keimfrei, bei allen aber gelang es, sie durch Erhitzen im Kochschen Trockensterilisationsapparat vollständig pilzfrei zu machen. Die drei letzten Stoffe hatten allerdings dadurch etwas von ihrer Quellungsfähigkeit eigebüfst.

Zum Schlufs seiner Arbeit zieht E. aus seinen Untersuchungen die praktischen, sehr zu beherzigenden Folgerungen: Mandel-, Glycerin-, Sublimatseife können in der Regel als keimfrei ohne weiteres benutzt werden; bei Kernseife wird man im ganzen gut thun, sie vor dem Gebrauch 1/4 bis 1/2 Stunde in 1 p. m. Sublimatlösung zu legen. Die hydrophile Gaze mufs vor dem Gebrauch, desgleichen stets vor der Imprägnierung mit Jodoform durch Auskochen sterilisiert werden; das Trocknen darf nicht in Krankenräumen stattfinden, die Aufbewahrung

mufs in luftdicht schliefsenden Gläsern geschehen. Die übrigen genannten Verbandstoffe, desgleichen Mandelkleie, müssen durch Sterilisieren keimfrei gemacht werden. (*Pharm. Centralh.* 1887. 431.)

Behördliche Verordnungen, Erlasse u. s. w.

Gesetz, betreffend die Verwendung gesundheitsschädlicher Farben bei der Herstellung von Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen.

§ 1. Gesundheitsschädliche Farben dürfen zur Herstellung von Nahrungs- und Genufsmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, nicht verwendet werden.

Gesundheitsschädliche Farben im Sinne dieser Bestimmung sind diejenigen Farbstoffe und Farbzubereitungen, welche Antimon, Arsen, Baryum, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Quecksilber, Uran, Zink, Zinn, Gummigutti, Korallin, Pikrinsäure enthalten.

Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn anwendende Verfahren zu erlassen.

§ 2. Zur Aufbewahrung oder Verpackung von Nahrungs- und Genufsmitteln, welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen Gefäfse, Umhüllungen oder Schutzbedeckungen, zu deren Herstellung Farben der im § 1 Absatz 2 bezeichneten Art verwendet sind, nicht benutzt werden.

Auf die Verwendung von

schwefelsaurem Baryum (Schwerspat, blanc fixe), Barytfarblacken, welche von kohlensaurem Barium frei sind,

Chromoxyd,

Kupfer, Zinn Zink, und deren Legierungen als Metallfarben,

Zinnober,

Zinnoxyd,

Schwefelzinn als Musivgold,

sowie auf alle in Glasmassen, Glasuren oder Emails eingebrannte Farben und auf den äufseren Anstrich von Gefäfsen aus wasserdichten Stoffen

findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 3. Zur Herstellung von kosmetischen Mitteln (Mitteln zur Reinigung, Pflege oder Färbung der Haut, des Haares oder der Mundhöhle), welche zum Verkauf bestimmt sind, dürfen die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht verwendet werden.

Auf schwefelsaures Baryum (Schwerspat, blanc fixe), Schwefelcadmium, Chromoxyd, Zinnober, Zinkoxyd, Zinnoxyd, Schwefelzink, sowie auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legierungen in Form von Puder findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

§ 4. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Spielwaren einschliefslich der Bilderbogen, Bilderbücher und Tuschfarben für Kinder), Blumentopfgittern und künstlichen Christbäumen dürfen die in § 1 Absatz 2 bezeichneten Farben nicht verwendet werden.

Auf die im § 2 Absatz 2 bezeichneten Stoffe, sowie auf

Schwefelantimon und Schwefelcadmium als Färbemittel der Gummimasse,

Bleioxyd in Firnis,

Bleiweifs als Bestandteil des sogenannten Wachsgusses, jedoch nur, sofern dasselbe nicht ein Gewichtsteil in 100 Gewichtsteilen der Masse übersteigt,

chromsaures Blei (für sich oder in Verbindung mit schwefelsaurem Blei) als Öl und Lackfarben oder mit Lack- oder Firnisüberzug,

die in Wasser unlöslichen Zinkverbindungen, bei Gummispielwaren jedoch nur, soweit sie als Färbemittel der Gummimasse, als Öl- oder Lackfarben oder mit Lack oder Firnisüberzeug verwendet werden,
alle in Glasuren oder Emails eingebrannten Farben
findet diese Bestimmung nicht Anwendung.

Soweit zur Herstellung von Spielwaren die in den §§ 7 und 8 bezeichneten Gegenstände verwendet werden, finden auf letztere lediglich die Vorschriften der §§ 7 und 8 Anwendung.

§ 5. Zur Herstellung von Buch- und Steindruck auf den in den §§ 2, 3 und 4 bezeichneten Gegenständen dürfen nur solche Farben nicht verwendet werden, welche Arsen enthalten.

§ 6. Tuschfarben jeder Art dürfen als frei gesundheitsschädlichen Stoffen, beziehungsweise giftfrei nicht verkauft oder feilgehalten werden, wenn sie den Vorschriften im Absatz 1 und 2 nicht entsprechen.

§ 7. Zur Herstellung von zum Verkauf bestimmten Tapeten, Möbelstoffen, Teppichen, Stoffen zu Vorhängen oder Bekleidungsgegenständen, Masken, Kerzen, sowie künstlichen Blättern, Blumen und Früchten dürfen Farben, welche Arsen enthalten, nicht verwendet werden.

Auf die Verwendung arsenhaltiger Beizen oder Fixierungsmittel zum Zweck des Färbens oder Bedruckens von Gespinsten oder Geweben findet diese Bestimmung nicht Anwendung. Doch dürfen derartig bearbeitete Gespinste oder Gewebe zur Herstellung der im Absatz 1 bezeichneten Gegenstände nicht verwendet werden, wenn sie das Arsen in wasserlöslicher Form oder in solcher Menge enthalten, dafs sich in 100 qcm des fertigen Gegenstandes mehr als 2 mg Arsen vorfinden. Der Reichskanzler ist ermächtigt, nähere Vorschriften über das bei der Feststellung des Arsengehalts anzuwendende Verfahren zu erlassen.

§ 8. Die Vorschriften des § 7 finden auch auf die Herstellung von zum Verkauf bestimmten Schreibmaterialien, Lampen und Lichtschirmen, sowie Lichtmanschetten Anwendung.

Die Herstellung der Oblaten unterliegt den Bestimmungen im § 1, jedoch sofern sie nicht zum Genusse bestimmt sind, mit der Mafsgabe, dafs die Verwendung von schwefelsaurem Baryum (Schwerspat, blanc fixe), Chromoxyd und Zinnober gestattet ist.

§ 9. Arsenhaltige Wasser- oder Leimfarben dürfen zur Herstellung des Anstrichs von Fufsboden, Decken, Wänden, Thüren, Fenstern der Wohn- oder Geschäftsräume, von Roll-, Zug- oder Klappläden oder Vorhängen, von Möbeln und sonstigen häuslichen Gebrauchsgegenständen nicht verwendet werden.

§ 10. Auf die Verwendung von Farben, welche die im § 1 Absatz 2 bezeichneten Stoffe nicht als konstituierende Bestandteile, sondern nur als Verunreinigungen, und zwar höchstens in einer Menge enthalten, welche sich bei den in der Technik gebräuchlichen Darstellungsverfahren nicht vermeiden läfst, finden die Bestimmungen der §§ 2 bis 9 nicht Anwendung.

§ 11. Auf die Färbung von Pelzwaren finden die Vorschriften dieses Gesetzes nicht Anwendung.

§ 12. Mit Geldstrafe bis zu einhundertundfünfzig Mark oder mit Haft wird bestraft:

1. wer den Vorschriften der §§ 1 bis 5, 7, 8 und 10 zuwider Nahrungsmittel, Genufsmittel oder Gebrauchsgegenstände herstellt, aufbewahrt oder verpackt, oder derartig hergestellte, aufbewahrte oder verpackte Gegenstände gewerbsmäfsig verkauft oder feilhält;
2. wer der Vorschrift des § 6 zuwider handelt;
3. wer der Vorschrift des § 9 zuwider handelt, ingleichen wer Gegenstände, welche dem § 9 zuwider hergestellt sind, gewerbsmäfsig verkauft oder feilhält.

§ 13. Neben der im § 12 vorgesehenen Strafe kann auf Einziehung der verbotswidrig hergestellten, aufbewahrten, verpackten, verkauften oder feilgehaltenen Gegenstände erkannt werden, ohne Unterschied, ob sie dem Verurteilten gehören oder nicht.

Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 14. Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genuſsmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14 Mai 1879 bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 desselben finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§ 15. Dieses Gesetz tritt mit dem 1. Mai 1888 in Kraft; mit demselben Tage tritt die Kaiserliche Verordnung, betreffend die Verwendung giftiger Farben, vom 1. Mai 1882 auſser Kraft.

Kleine Mitteilungen.

Ist das sogenannte Spritzen des Bieres ganz unschädlich oder schädlich?, von Ad. Jolles. 1. Die Luft, welche wohl die meisten Schankstätten erfüllt, läſst in bezug auf ihre Beschaffenheit, wie allgemein bekannt, sehr viel zu wünschen übrig, und es kann vom hygieinischen Standpunkt nicht gleichgültig sein, daſs eine so leicht zersetzbare Flüssigkeit wie das Bier, vor dem Genusse direkt mit solch verdorbener Luft in Berührung gebracht werde. Wenn man eine Statistik darüber aufstellen würde, in wie weit die Bierlokalitäten in bezug auf Raum-, Licht- und Luftverhältnis den bescheidensten hygieinischen Anforderungen entsprechen, so würde wohl nur ein verhältnismäſsig sehr geringer Prozentsatz noch als genügend bezeichnet werden können. Es ist eine traurige, aber feststehende Thatsache, daſs gerade solche Lokalitäten, in denen der Mensch nach des Tages Last Erholung suchen will, meistens dunkle, dumpfe Räume darstellen, die in ihrem Umfange in keinem Verhältnisse zu der Zahl der Gäste stehen und von einer rauchigen, feuchten Atmosphäre erfüllt sind. Jene kleinsten lebenden Wesen, die ständig mit wahrhaft verzweifelter Konsequenz auf die Zerstörung unsrer Gesundheit bedacht sind, lokalisieren und entwickeln sich in solchen Räumen am allerbesten, und es muſs daher geradezu als ein hygieinisches Verbrechen bezeichnet werden, wenn solch verdorbene und mit Spaltpilzen erfüllte Luft vermöge der „Spritze" in das Bier hineingepumpt wird, um früher oder später weiteres Unheil anzustiften. Was Wunder, wennn dann bei einer Person oft eine Infektionskrankheit ausbricht, deren Ursache man auf alles andre, nur nicht auf obigen Umstand zurückzuführen geneigt ist.

2. Soweit Vf. zu beochten Gelegenheit hatte, besitzen die Bierspritzen in ihrer äuſseren Beschaffenheit zwei sehr bedenkliche Mängel. Einmal läſst ihre Konstruktion eine gründliche Reinigung, wie sie vom sanitären Standpunkte täglich erforderlich ist, nicht zu, zweitens werden sie meistens schon nach kurzem Gebrauch undicht, so daſs sich deren Inneres rasch mit einem schwierigen Überzeuge überzieht. Hat man eine derartig beschmutzte Bierspritze gesehen und sich von dem ekelhaften Geruch einer solchen selbst überzeugt, so möchte man geneigt sein, damit so etwas überhaupt nicht mehr vorkomme, die Bierspritzen einfach zu verbieten.

Der Überzug, oder im gewöhnlichen Leben „Bierschleim" genannt, der solch' undichte und nicht täglich gereinigte „Spritzen" erfüllt, hat einen überaus widrigen Geruch und haftet an den Wandungen des Gefäſses zähe an, so daſs er weder durch heiſses Wasser, noch durch eine Sodalösung herauszubringen ist.

Wird ein Teil der im Innern der „Spritze" abgelagerten Masse in Wasser aufgeschwämmt und mit Kaliumpermanganat versetzt, so tritt Oxydation ein, ebenso wird ammoniakalische Silberlösung rasch zerlegt.

Die mikroskopische Untersuchung ergab Bakterien, Mikrokokken und Bacillusstäbchen in groſser Menge, Saccharomyces cerevisiae, Saccharomyces Mycoderma, Didium lactis, Kristalle von Calciumoxalat, Detritusmassen.

Hieraus geht hervor, dafs an der inneren Wandung solcher Spritzen unter Umständen ein Gemenge von Körpern sich findet, die teilweise selbst in Zersetzung begriffen und die in Berührung mit andern Zersetzung einleiten. Bei Benutzung undichter und nicht sorgfältig täglich gereinigter Bierspritzen ist also Veranlassung zu Verunreinigung aller Art gegeben.

3. Die durch das Bier mit Gewalt gejagte Luft treibt eine beträchtliche Menge Kohlensäure aus. GSCHEIDLEN (*Breslauer ärztl. Ztschr.* No. 18 bis 20, 1880) fand, dafs 200 g Bier durch eine Bierspritze 0,046 g CO_2 verloren. Mit Recht ist daher die „Bierspritze" in Bayern verboten.

4. Das Material, aus dem die Bierspritzen hergestellt sind, besteht meistens aus Kupfer und Messing. Aus sanitären Gründen dürften aber solche Metalle, welche bei ihrem möglichen Übergange in das Bier, durch Auflösung mittels der im letzteren enthaltenen oder unter gewissen Bedingungen sich darin bildenden Säure, dem Biere gesundheitsschädliche Eigenschaften erteilen würden, nicht zur Anfertigung von Bierspritzen verwendet werden. Zur eventuellen Herstellung von Bierspritzen dürfte nur reines Zinn in Anwendung kommen.

Auf die zweite Frage: „Wie ist diesem sanitären Übel vorzubeugen?" erwidert Vf.: Durch allgemeine polizeiliche Einführung von Druckapparaten.

Die Frage über die Zulässigkeit der Bierdruckapparate wurde insbesondere Ende der siebziger Jahre von den Behörden eingehend in Erwägung gezogen. Damals sprachen sich zwar die eingeforderten Gutachten gegen die Zulässigkeit der Druckapparate aus Seit dieser Zeit haben aber die Druckapparate eine solche Vervollkommung erlangt, dafs deren Einführung nicht nur nichts mehr im Wege steht, sondern vom hygieinischen Standpunkte nur erwünscht sein kann.

Die wissenschaftliche Deputation für das Medizinalwesen in Preufsen erklärt in einem Gutachten vom 14. Januar 1880, dafs den Wirten, die sich der Bierpressionen bedienen, gewisse Bedingungen betreffs deren Einrichtung zur Pflicht zu machen seien.

Nämlich:

1. Die Entnahme der Luft aus dem Freien,
2. Die Filtration der Luft mittels Baumwolle,
3. Die Aufstellurg eines Ölsammlers zwischen Luftpumpe und Windkessel,
4. eine Rohrleitung von reinstem Zinn für das Bier nebst Einschaltung einer Glasröhre,
5. eine hinreichende Weite der zinnernen Röhren,
6. Die Anlegung eines Ventils im Spundaufsatze, um den Rückflufs des Bieres in den Windkessel zu verhüten,
7. Die Aufstellung eines Indikators behufs Luftregulierung in der Nähe der Bierkrahnen, um den Luftdruck nach Bedürfnis herzustellen und denselben auf höchstens eine Atmosphäre Druck zu beschränken, da ein stärkerer Druck zu viel Schaum im Bier erzeugt und dadurch letzteres minder wertvoll macht. (*Nordd. Brauer-Ztg.* 1887. 597.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 41. VII. Jahrgang. 15. Oktober 1887.

Vereinsnachrichten.

Zum Eintritt in den Verein haben sich gemeldet:

Herr Professor Dr. C. THIEL, Vorstand der chemisch-technischen Versuchsstation, Darmstadt.
„ Dr. GILMER, Handelschemiker, Köln a./Rhein.
„ Dr. PAUL DEGENER, Chemiker und Privatdozent, Berlin. N., Scharnhorststrafse 34 a.
„ LUDWIG BIACH, Chemiker der Blaudruckfabrik Lettowitz in Mähren.

Original-Abhandlungen.

Die Stellung der Chemiker und das Fabrikgeheimnis.

Es ist über diesen Gegenstand in den letzten Jahren soviel geschrieben worden, und gilt die Ansicht, die von berufenen Vertretern der materiellen und idealen Interessen der Chemie geteilt wird, dafs der Angestellte, im besondern der Chemiker, nicht allein zur Geheimhaltung der Fabrikationsgeheimnisse, sondern auch der in dem betreffenden Betriebe gesammelten Erfahrungen unbedingt verpflichtet sei, für eine so unumstöfsliche, dafs es beinahe gewagt erscheint, diese Angelegenheit nochmals zu berühren. Wenn dies dennoch geschieht, so sollen dabei in erster Linie und in unparteiischer Weise die praktischen Folgerungen gezogen werden, die sich aus dem herrschenden System für die im Fabrikbetrieb befindlichen Standesgenossen — deren Anzahl die weitaus überwiegende ist — ergeben, dann aber auch die ideelle Rückwirkung auf den Stand der Chemiker überhaupt etwas näher beleuchtet werden. Wir müssen uns dabei zunächst den durchgängigen Bildungsgang des Chemikers vergegenwärtigen, der nach dem sechs- oder

mehrsemestrigen Studium mit der Promotion abschliefst und denselben ohne ein Anrecht auf irgend welche staatliche oder öffentliche Anstellung und ohne praktische Kenntnisse in irgend einem Zweige der Chemie vor die Frage des Erwerbes stellt.

Der so vorbereitete Chemiker wird entweder, wenn ihm seine Mittel dies erlauben, noch einige Jahre als Assistent an der Universität oder dem Polytechnikum thätig sein oder als Volontair bezw. als Chemiker „mit bescheidenen Ansprüchen“ — wie die stehende Annoncenformel lautet — in irgend einen Zweig der chemischen Industrie — den er sich selbst gewählt hat oder, was wohl häufiger vorkommt, wie ihn der Zufall gerade darbietet — eintreten. Es unterliegt nun keinem Zweifel, dafs der Chemiker, der nur mit theoretischen Kenntnissen des Betriebes eintritt, den Anforderungen, die derselbe an ihn stellt, zunächst ziemlich hilflos gegenüber stehen wird, er mufs sich eben kürzere oder längere Zeit hindurch einarbeiten. Tritt er nun in seine Stellung ein, so wird ihm in gewissen Zweigen der chemischen Industrie — und hier ist namentlich die Farbenindustrie gemeint — der Eintritt nur dadurch ermöglicht, dafs er sich verpflichtet, innerhalb einer Reihe von Jahren, falls er aus der Stellung ausscheidet, in kein Konkurrenzunternehmen innerhalb eines gewissen Umkreises — dieser Umkreis umfafst fast immer ganz Deutschland, manchmal auch einzelne Länder des Auslandes — eintreten dürfe; dafs er ferner ein gleiches Unternehmen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nicht anfangen noch dritten Personen zur Einrichtung eines solchen behilflich sein dürfe, dafs er ferner die Fabrikgeheimnisse, die er während seines Aufenthaltes in der Fabrik kennen lernt, nicht verraten werde, alles das unter Androhung entsprechend hoher Konventionalstrafen; wie ich von zuverlässigster Seite erfahren, ging eine Firma sogar soweit, dafs sie die eintretenden Chemiker den Kontrakt am Amtsgericht beschwören liefs (?! d. Red.), um gegebenen Falles den Rechtsfall des Meineides zu schaffen; dieses Verfahren soll jedoch in den letzten Jahren von der betreffenden Gerichtsbehörde als rechtlich unzulässig zurückgewiesen worden sein. Auf diese Bedingungen geht der junge Chemiker ein, sei es, dafs er sich über die Tragweite derselben nicht genügend klar ist, sei es, — was wohl meistens der Fall ist — dafs er von der Notwendigkeit getrieben, seinen Lebensunterhalt zu erwerben, auf alle Bedingungen, die man ihm stellt, einzugehen gezwungen ist. Auf die Bestimmungen, die die Ausbeutung von dem Chemiker etwa gemachter selbständiger Erfindungen betreffen und die in ihrer Verklausulierung den Chemiker meist der Willkür des Fabrikanten anheimgeben und den Erfinder mit einem geringen Anteil am Reingewinn abfinden, soll hier nicht weiter eingegangen werden; ich will nur die Folgerungen ziehen, die sich aus dem oben entwickelten System der Beschränkung mit unbedingter Gewifsheit für den Chemiker als Person und für den ganzen Stand ergeben müssen.

Der Chemiker tritt im allgemeinen, wenn er nicht gerade einen Teil seines Studienganges am Polytechnikum absolviert hat, ohne technische Kenntnisse in den Betrieb ein; er lernt erst dort die verschiedenen Systeme und Konstruktionen der Maschinen, die Apparate,

wie sie die Grofstechnik für gewisse Zwecke zum Filtrieren, Klären u. s. w. anwendet, das Ineinandergreifen der verschiedenen nebeneinanderlaufenden Prozesse handhaben und verstehen; er wird ferner seine auf der Universität oder dem Polytechnikum erworbenen, auf wissenschaftliche Genauigkeit zugeschnittenen praktischen Kenntnisse den Bedürfnissen des betreffenden Betriebes entsprechend umändern; ferner wird er aber auch, durch die Obliegenheiten seiner Stellung meist vollständig in Anspruch genommen, weder Zeit noch Gelegenheit haben, sich nach andrer Richtung weiter auszubilden, und wird er eben nur mit den besonderen Bedürfnissen seines Betriebes immer besser vertraut werden; es mufs unzweifelhaft erscheinen, dafs dadurch eine Einseitigkeit des Könnens, die in den Anforderungen der betreffenden Fabrikation ihre Grundlage hat, entstehen mufs; es ist aber ebenso unzweifelhaft, dafs die oben angeführten Kenntnisse, die sich der Chemiker erwirbt, Gegenstände allgemein bekannter Natur sind, die auf den Namen von Geheimnissen ganz und gar keinen Anspruch machen können. Dem Chemiker ist im Betrieb nur Gelegenheit geboten, die für besondere Fabrikation notwendigen Apparate und deren Handhabung praktisch kennen zu lernen; trotzdem verbietet ihm sein Kontrakt diese allgemein bekannten praktischen Erfahrungen, sei es im technischen oder analytischen Gebiet, nach seinem Ausscheiden aus der Fabrik irgendwie zu verwerten; hiervon vollständig getrennt, sind die eigentlichen Geheimnisse der Fabrikation zu betrachten, auf die weiter unten eingegangen werden soll.

Bei näherer Erwägung liegt es klar zu tage, dafs die Bestimmung, die dem Chemiker die anderweitige Verwendung der in obiger Beschränkung erworbenen Kenntnisse unmöglich macht, äufserst nachteilig auf seine Stellung zu dem Fabrikherrn und damit auf seine allgemeine soziale Stellung zurückwirken mufs; der Chemiker mufs sich sagen, dafs er bei seinem Ausscheiden aus der betreffenden Fabrik ebenso erwerbsfähig bezw. erwerbsunfähig dasteht, wie am ersten Tage nach absolviertem Studium: die erworbenen Kenntnisse darf er nicht verwerten; in einen andren Industriezweig müfste er sich wieder mühsam einarbeiten, abgesehen davon, dafs auf allen Gebieten ein Überflufs an Arbeitskräften vorhanden ist; er wird daher, so lange es irgendwie angeht, in seiner Stellung zu bleiben suchen und dadurch in ein Gefühl der Unselbständigkeit und Abhängigkeit gebracht, das seines Bildungsgrades vollständig unwürdig ist. Es liegt auch die Möglichkeit nahe, dafs der Chemiker manche Ungerechtigkeit und Demütigung über sich ergehen lassen wird, die er in dem Falle, dafs er nicht an der freien Bethätigung seiner Kräfte behindert wäre, mit seinem persönlichen Ehrgefühl für unvereinbar halten würde. Es soll gewifs nicht behauptet werden, dafs das Auftreten der Fabrikherren den Chemikern gegenüber dem Bildungsgrade derselben durchgängig nicht Rechnung trage; es liegt aber zu sehr in der Natur begründet, dafs das Gefühl der Macht der Entstehung persönlicher Launen wirksamen Vorschub leistet, während von dem Gefühl absoluter Abhängigkeit schwerlich eine Steigerung des Ehrgefühls zu erwarten sein dürfte; in jedem Falle kann nicht bestritten

werden, daſs die Möglichkeit vorliegt, daſs der Chemiker auf Grund derartiger kontraktlicher Bedingungen in den Zustand einer moralischen Leibeigenschaft gedrängt wird, namentlich dann, wenn Rücksichten auf vorhandene Familie dabei mitbestimmend einwirken.

Was nun die eigentlichen Fabrikgeheimnisse anbetrifft, die namentlich in der Farbenindustrie eine so groſse Rolle spielen, so kommen dieselben für die Mehrzahl der Chemiker wenig in Betracht, da sie vor Kenntnisnahme der eigentlichen Geheimnisse der Fabrikation sorgfältig — trotz der schweren Bedingungen des Kontrakts — behütet werden; durch den Kontrakt wird nur bezweckt, der Möglichkeit einer Entdeckung der Methoden auf alle Fälle vorzubeugen. Es muſs nun zunächst unbedingt als das gute Recht des Fabrikanten bezeichnet werden, daſs er besondere Herstellungsmethoden gewisser Produkte, die er ursprünglich erworben, als sein rein persönliches Eigentum betrachtet. Ist er genötigt, einem Dritten diese Geheimnisse anzuvertrauen, so ist es selbstverständlich, daſs dieser zur unbedingten Wahrung des Geheimnisses verpflichtet ist. Der Fabrikant sollte für jeden einzelnen Fall einer solchen Mitteilung mit dem Dritten einen Vertrag abschlieſsen des Inhalts, daſs dieser erklärt, daſs ihm das Verfahren zur Herstellung des betreffenden Produktes mitgeteilt worden sei und daſs er sich, sei es gegen Erlegung einer Konventionalstrafe oder besser noch auf Ehrenwort verpflichte, diese Mitteilung weder im eignen noch im fremden Nutzen zu verwerten; die Verpflichtung auf Ehrenwort wäre wohl der Konventionalstrafe vorzuziehen; letztere kann unter Umständen von einem oder mehreren Konkurrenzunternehmungen erlegt werden, unter Umständen auch garnicht beitreibbar sein; dagegen würde der Ehrenwortbruch den Betreffenden ein für allemal brandmarken und unmöglich machen. Wenn alsdann die Fabrikanten derjenigen Industriezweige, die mit Fabrikgeheimnissen arbeiten, sich untereinander in jedem einzelnen Falle dahin verständigten, daſs an dem und dem Tage an die und die Person die Mitteilung des Herstellungsverfahrens eines bestimmten Produktes unter Verpflichtung zur Geheimhaltung auf Ehrenwort erfolgt sei, so würde damit ein mindestens ebenso wirksamer Schutz gegen die miſsbräuchliche Verwertung von Fabrikgeheimnissen geboten sein, als dies bisher der Fall war; die Gesetzgebung allein, und mag sie noch so spitzfindig sein, wird niemals im stande sein diesen Miſsbrauch zu verhindern. Wenn daher der Chemiker in dieser Weise auf die Wahrung von Fabrikgeheimnissen in zuletzt ausgeführtem Sinne verpflichtet wird, so können die übrigen beschränkenden Bestimmungen ohne Schaden für den Fabrikherrn wegfallen; der Chemiker aber ist nicht mehr sklavisch an ein Unternehmen gebunden, er kann seine Erfahrungen in andern Fabriken derselben Branche berreichern, was nur wohlthätig befruchtend auf den einzelnen Industriezweig einwirken kann; gleichzeitig aber wird dadurch in nicht zu unterschätzender Weise das Standesbewuſstein und damit die Arbeitslust der Chemiker, darin anschlieſsend auch das Ansehen des chemischen Standes überhaupt in wirksamer Weise gehoben.

Köln, im September 1887. Dr. Monheim.

Über Peptone und die sogen. Peptone des Handels.

Vortrag gehalten in der Sektion für Hygieine bei der 60. Naturforscherversammlung

von

V. Gerlach-Wiesbaden.

Meine Herren!

Als vor einigen Jahren, besonders auch von Amerika aus, unter dem Namen „Fleischpepton" eine Anzahl von Präparaten in den Handel kam, welchen die Eigenschaft zugeschrieben wurde Magenkranke und Rekonvaleszente mit ganz besonderem Erfolg zu ernähren, richtete sich begreiflicherweise die Aufmerksamkeit der praktischen Ärzte hervorragend auf dieselben. Denn welcher Wunsch läge dem Arzte mehr am Herzen, als der, einem Magenkranken, dessen Verdauungsorgane sich abweisend gegen fast alle oder alle Nahrungsmittel verhalten, eine nahrhafte Speise zu verabreichen, bei welcher ein Teil der dem Magen zukommenden Arbeit von künstlichen Verdauungssäften bereits außerhalb des Magens verrichtet ist. Der Magen braucht dann zur chemischen Verdauungsthätigkeit, d. h. zur Umwandlung der unlöslichen Eiweißkörper in lösliche Verbindungen, welche die Fähigkeit durch Membrane zu diffundieren besitzen, nicht mehr mitzuwirken, sondern hat jene Körper einfach durch mechanische Thätigkeit der Zellen, z. Tl. auch nach den Gesetzen der Diffusion in seine Wandungen eintreten zu lassen. Mit einem Wort: dem Magen soll das Peptonisieren der Eiweißkörper erspart bleiben dadurch, daſs demselben Peptone zugeführt werden. Gestatten Sie mir auch, mich sogleich am Anfang unsrer Betrachtungen mit Ihnen auseinanderzusetzen über den Begriff der Peptone, einen Begriff, über dessen Definition noch so groſse Unklarheit besteht, noch so viele einander gegenüberstehende Behauptungen existieren, daſs man meinen sollte die Arbeiten eines Wilh. Kühne über diese Frage wären gar nicht erschienen. So muſs ich erwähnen, daſs ich mich der Ansicht Emil Pfeiffers, über dessen sehr schätzenswerte Untersuchungen wir später noch zu sprechen haben werden, bezüglich der Peptonfrage nicht anschlieſsen kann. Man sollte nicht, wie Pfeiffer in seiner Abhandlung: „Physiologische Versuche über den Nährwert des Kemmerichschen und Kochschen Fleischpeptones" meint, mit dem Worte „Pepton" den Begriff der durch die Pepsinverdauung bewirkten Eiweiſsmodifikationen verbinden, sondern wie ich glaube, sollte man mit einem Worte möglichst einen engen, scharfumzogenen Begriff verbinden und mit demselben nicht eine ganze Anzahl von Dingen bezeichnen, die sich in physiologisch-chemischer Beziehung im höchsten Grad verschieden voneinander verhalten. Daſs die Produkte der Verdauung letzteres aber thun, steht nach den vielseitig bestätigten Untersuchungen von Kühne und Wenz fest. Dieser hat in einer, von der medizinischen Fakultät der Universität Heidelberg mit dem Preise gekrönten Arbeit den Nachweis geliefert, daſs Zwischenprodukte der Verdauung von deren Endprodukten, den echten Peptonen, sich auszeichnen durch ihre Fällbarkeit mit $(NH_4)2SO_4$ in gesättigter Lösung. Die auf solche Weise gewonnenen Körper nannte Kühne „Albumosen."

Er wies von ihnen nach, dafs sie eine der wichtigsten Eigenschaften der Peptone nicht, oder doch nur in verschwindend geringem Mafse besitzen: die Fähigkeit durch Membrane zu diffundieren. In letzterem Momente war, wie ich glaube, das unterscheidende Merkmal gegeben, wesentlich genug, um beide Gruppen von Körpern streng voneinander zu scheiden. Gestatten Sie mir also, dafs ich zusammenfasse: Peptone nennen wir Modifikationen der Eiweifskörper, die wir als Endprodukte der Verdauung auffassen und welchen aufser der Löslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren die Fähigkeit zukommt zu diffundieren. Sie werden im Gegensatz zu den Albumosen durch Am_2SO_4 nicht gefällt und geben mit Natronlauge und Kupfersulfat die sogen. Biuretreaktion. — Ein Grund gegen die Trennung dieser beiden Gruppen von Körpern ist nicht zu finden, und so dürfen wir uns der Hoffnung hingeben, dafs in nicht allzulanger Zeit der Mifsbrauch, der heute mit dem Namen „Pepton" getrieben wird, aufhört, und dafs eine Anzahl von Handelsartikeln es verschmähen sich mit einem Namen zu schmücken, der ihren Eigenschaften nicht entspricht.

Die reinen Peptone sind in Wasser von 80—100° C. aufserordentlich leicht löslich. Auf das Wasserbad gebracht, scheinen dieselben, wie Kühne schon in den 60er Jahren fand, zu schmelzen. Dieses scheinbare Schmelzen rührt her von Wasser, welches die Peptone eingeschlossen halten, wenn sie nicht lange Zeit bei 100—110° C. getrocknet sind. Bemerkenswert ist, dafs geringe Mengen von Pepton sich in Alkohol lösen. Die Behauptung von Hofmeister und Henninger, dafs Peptone sich durch Behandlung mit Essigsäureanhydrit oder durch Erhitzen auf 140—160° C. in wirkliche Albuminkörper umwandeln, ist deshalb nicht unanfechtbar, weil die einschlägigen Versuche mit Gemischen angestellt wurden, welche kein oder kaum Pepton enthielten und aus Albumosen bestanden. Bringt man Antipepton einige Stunden in Temperaturen von 140—160° C., so verliert dasselbe z. Tl. seine Löslichkeit, während das Eintreten der Biuretreaktion erhalten bleibt; d. h. wir haben es noch mit Verdauungsprodukten, Spaltungsprodukten, nicht aber mit Albuminkörpern zu thun. Peptone sind diese Körper nicht mehr, da sie z. Tl. unlöslich, durch Am_2SO_4 vollständig ausfallen, während sie anderseits auch nicht als Albumosen angesprochen werden können, da sie weder durch künstlichen Magensaft, noch durch ein Pankreasinfus weiter verdaut, d. h. in Peptone übergeführt werden. — Wenn man Pepton in die Blutbahn lebender Hunde bringt, so erzeugt dasselbe Narkose und starkes Sinken des Blutdruckes. Das Blut verliert für einige Zeit seine Gerinnbarkeit. Schon diese eigentümliche „giftige" Wirkung der Peptone liefs es unwahrscheinlich werden, dafs bei der Verdauung nach Peptonisierung der Eiweifskörper diese einfach in den Blutkreislauf eintreten und so an den Ort gebracht werden, an welchem sie ihre Eiweifs ersetzende Thätigkeit entfalten sollen. Durch eingehende Untersuchungen ist es auch wahrscheinlich geworden, dafs bei Aufnahme von Peptonen die Zellen der Darmschleimhaut aktiv beteiligt sind, und dafs die Rückbildung der Peptone in gemeine Eiweifskörper schon innerhalb der Darmschleimhaut vor sich geht. Es könnte

mit Bezug auf obige Tierversuche vielleicht die Einrede gemacht werden, daſs es sich um die Giftwirkung eines Ptomains handelt, welches in die Blutbahn gebracht wurde. Diese Einrede läſst sich durch die Thatsache widerlegen, daſs auch solche Peptone die narkotisierende Wirkung zeigten, welche vor der Anwendung mit Alkohol ausgekocht waren.

Was nun die sogen. Peptone selbst anbelangt, so können wir dieselben in 3 Gruppen einteilen, für welche als Charakteristikum die Art ihrer Herstellung dient. Wir nennen in erster Linie die Peptone, welche durch Pepsinverdauung gewonnen sind. Zu diesem Zwecke bereiten wir uns zunächst einen künstlichen Magensaft in der Weise, daſs wir die Schleimhaut des Schweinemagens in einer Salzsäure von 2—4 p. m. 24—48 Stunden lang bei 40° C. digerieren und abfiltrieren. Das Filtrat ist, wenn gut gelungen, im stande eine rohe Fibrinflocke in einigen Minuten zu lösen. Mit Hilfe dieses Magensaftes nun erlangen wir Pepton, wenn wir ihn z. B. auf gehacktes Rindfleisch längere Zeit einwirken lassen. Nachdem dieses zum gröſsten Teil gelöst ist, wird abfiltriert, mit Soda neutralisiert, der etwa entstehende Neutralisationsniederschlag wieder abfiltriert, eingeengt und hierauf im Vakuum getrocknet, oder mit Alkohol gefällt. 1 Kilo Fleisch liefert auf diese Weise behandelt etwa 250 g trockenes, sogen. Pepton. Der Vorzug der auf diese Weise hergestellten Präparate besteht in ihrem angenehmen Geruch und Geschmack und ihrer Haltbarkeit. Diese Methode ist wie die beste, so auch die teuerste

Die zweite groſse Gruppe sind die Pankreaspeptone, d. h. die, welche durch das Enzym des Pankreas, das Trypsin, entstehen. Um solche herzustellen kann man die Drüse, nachdem dieselbe 24 Stunden lang an der Luft gelegen hat, mit Glycerin extrahieren. Besser benutzt man trockenes Pankreas nach der Vorschrift Kühnes von Dr. Grübler in Leipzig bereitet, indem man das Präparat mit der zehnfachen Menge Salicylsäure von 1 p.m., thymolisiert, 24—36 Stunden lang in 40° C. digeriert. Das Filtrat wird mit Soda leicht alkalisch gemacht und stellt nun einen derart wirksamen Saft dar, daſs eine in ihn gebrachte rohe Fibrinflocke in etwa 5 Minuten oder auch schon früher zu einem dünnen Brei gelöst ist. Die sogen. Pankreaspeptone zeichnen sich durch ihren unangenehmen Geschmack und Geruch aus.

Wir können drittens peptonisieren mit Hilfe von Pflanzenfermenten. Der Saft von Carica Papaja, einer in Ostindien und in den Tropenländern Amerikas wachsenden Pflanze, enthält das Papajin, einen Körper, der in seiner Wirkung dem Pankreatin ähnlich ist. Die Wirkung ist jedoch gering. Zu praktischer Bedeutung wird sich dieses Pflanzenferment wohl nicht aufschwingen, besonders auch deshalb, weil in dem Saft ein klebriger, übelriechender Stoff vorhanden ist, der zu 0,02—0,04 g als Anthelmintikum wirkt und sehr lebhaft die Magenschleimhaut reizt.

Mehr Aussicht als dieses scheint das Ferment zu haben, welches sich in der Agave findet. Nach Marcano genügen einige Tropfen auf gehacktes Fleisch, welches mit Wasser übergossen ist, um ersteres nach

etwa 36 Stunden fast vollständig zu lösen. Beim Eindampfen und Trocknen der Lösung bleiben etwa 20 p. z. des Fleischgewichtes zurück. Es bildet sich bei dieser künstlichen Verdauung etwas Alkohol und Milchsäure.

Ich möchte mir gestatten an dieser Stelle die interessante Frage zu berühren, welche dahin lautet, weshalb wir denn zur Verdauung eines und desselben Stoffes, des Eiweiſs, zwei voneinander verschiedene Fermente haben: das Pepsin und das Trypsin? Man war eine Zeit lang geneigt an eine Luxusproduktion von Fermenten zu denken, umsomehr, als Kruckenberg von Fischen und Krebsen nachwies, daſs einige Spezies ihre Nahrung peptisch, andre tryptisch verdauen. Kühne brachte in diese Verhältnisse Licht, indem er uns zeigte, daſs ausschlieſslich bei der Trypsinverdauung Amidosäuren aus den Peptonen gebildet werden, während Escher durch Fütterungsversuche an Hunden und Schweinen nachwies, daſs die Tiere durch Aufnahme von Leim ihr Körpergewicht nicht nur erhalten, sondern selbst steigern konnten, wenn der Nahrung Tyrosin zugesetzt ward. Die groſse Bedeutung der Trypsinverdauung mit ihrer Bildung der Amidosäuren liegt also darin, daſs kollagenartige Substanzen, welchen sich ja auch das Syntonin, der eigentlich nährende Körper des Fleisches, anschlieſst, den echten Eiweiſsstoffen in bezug auf die Ernährung gleichwertig gemacht, bezw. in echte Albuminkörper umgewandelt werden. Die Amidosäuren aber haben wir nicht mehr als bloſse Exkretstoffe zu betrachten, nachdem ihnen eine so wichtige Rolle bei der Verdauung zugeschrieben werden muſs. Halten wir uns dabei vor Augen, daſs Peptonlösungen die Eigenschaft haben, manche organische Substanzen ungeheuer leicht zu lösen, und daſs zu diesen in ihnen leicht löslichen Körpern die Amidosäuren gehören, so gewinnt unsre Auffassung von den Amidosäuren und die Bedeutung, welche ihnen zugesprochen werden muſs, noch mehr an festem Boden.

Von den sogen. „Peptonen", welche in den Handel eingeführt wurden, nennen wir hier folgende: 1. Pepton von Grübler, mit der Bezeichnung frei von Propepton. Das Präparat enthält groſse Mengen von Albumosen, ist aber dennoch peptonhaltig. 2. Pepton von Sanders-Ezn in Amsterdam besteht z. gr. Teil aus wirklichem Pepton und zwar, wie sich aus der Färbung seiner Lösung mit Cl oder Br zeigt, aus Pankreaspepton. Dem entspricht auch sein im höchsten Grade unangenehmer Geschmack, der es für die praktische Verwertung total untauglich macht. 3. Pepton von Witte in Rostock ist eine Albumosenmenge, die nur eine Spur von Pepton enthält. 4. und 5. nennen wir die Fleischpeptone von Kemmerich und Kochs, welche nur Albumosen, gar kein eigentliches Pepton enthalten.

Die weiteste Verbreitung unter diesen Präparaten haben die beiden letzteren derselben gefunden; um sie entbrannte wegen ihres Nährwertes eine ziemlich heftige Fehde. Zunächst tritt uns hierbei die Frage entgegen, wie sich denn das Pepton und die Albumosen bezüglich ihres Nährwertes zur äquivalenten Menge Fleisch verhalten. In dieser Richtung hat Pollitzer im Zuntzschen Laboratorium Versuche angestellt, welche das Resultat ergaben, daſs der Nähreffekt der Ver-

dauungsprodukte denjenigen der entsprechenden Menge Fleisch überragt. Es zeigte sich nämlich, daſs bei fast gleicher Stickstoffzufuhr der Fleischansatz in der Periode der Fütterung mit Verdauungsprodukten erheblich höher war, als in irgend einer andren Versuchsperiode. — Weiterhin müssen wir uns darüber klar werden, ob denn die sogen. Fleischpeptone als voller Ersatz für das Fleisch dienen können. Die Untersuchungen von ZUNTZ haben den Beweis geliefert, daſs die Verfütterung derselben „den Stickstoffverlust des Körpers nicht ganz verhindern kann unter Umständen, unter welchen eine äquivalente Menge Fleisch bereits einen kleinen Ansatz zu wege bringt.“ Die in Frage stehenden Präparate haben demnach als Sparmittel für das Körpereiweiſs zu dienen. Dies beweisen die POLLITZERschen Zahlen sicher.

Von ganz besonderem Interesse waren die Versuche von ZUNTZ am Hunde deshalb, weil die Verhältnisse des Versuchtstieres denjenigen wesentlich ähnelten, welche vorhanden sind, wenn der Arzt Fleischpepton verordnet. Das Versuchtstier hatte nämlich vorher zu Stoffwechseluntersuchungen im Fieber gedient. Sowohl durch das Fieber selbst, als auch durch die ungenügende Nahrung, welche aus 70 g Reis und 10 g Fett pro die bestand, war daeselbe sehr herunter gekommen, indem sein Körpergewicht innerhalb von etwa 4 Wochen von 6700 g auf 5240 g gesunken war, während die Stickstoffausscheidung durch den Harn sich von 2,646 g auf 1,805 g verringert hatte. Die Nahrung des Tieres wurde nun insofern geändert, als derselben nach Ablauf des Fiebers 40—60 g KEMMERICHsches oder 75 g KOCHSsches Fleischpepton zugesetzt wurden. In den ersten Tagen fand, im Gegensatz zu dem seitherigen Fleischverlust, ein ziemlich starker Fleischansatz statt, der dann einem Gleichgewichtszustande wich. Mit diesen Untersuchungen am Tier stimmen diejenigen, welche von PFEIFFER und GENTH am Menschen gemacht wurden sehr gut überein.

Die augenblicklich in der ärztlichen Praxis am meisten angewandten Präparate sind das von KEMMERICH und KOCHS. Das letztere enthält etwa 48 p. z., das erstere etwa 58 p. z. Eiweiſs und verwandte Körper. Die Vorzüge des KEMMERICHschen vor dem KOCHSschen Präparat liegen auſserdem in seinem angenehmen Geschmack und seiner gröſseren Löslichkeit. In den letzten Tagen analysierte ich ein neues trockenes Fleischpepton von KEMMERICH, welches sich als das stickstoffreichste aller derartigen im Handel befindlichen darstellte. Dasselbe enthält über 70 p. z. Eiweiſs- und verwandte Körper, hat eine geringe Aschenmenge und ist von angenehmem Geruch und Geschmack, so daſs ich nicht anstehe an dieser Stelle dem Präparate eine Zukunft in der Verdauungschemie zu prognostizieren.

Erwähnen möchte ich noch, daſs unter dem Namen WEYL-MERCKsches Kaseinpepton ein Präparat bekannt ist, welches, wie der Name sagt, unbegreiflicherweise das Kasein zum Ausgangspunkt hat. Unbegreiflicherweise deshalb, weil das Kasein, ein Proteïd, abgesehen von den Eiweiſskörpern Zersetzungsprodukte liefert, deren Wert als Nahrungsmittel ein sehr zweifelhafter ist.

Wenn ich mir nun gestattet habe, Ihnen im Laufe meines Vortrages zu betonen, dafs alle die sogen. Peptone des Handels wirkliches Pepton gar nicht, oder doch nur in so geringen Mengen enthalten, dafs dieselben für .die Ernährung nicht in Frage kommen, so möchte ich die Bemerkung nicht unterlassen, dafs wir dem Organismus, indem wir ihm Zwischenprodukte der Verdauung, Albumosen etc. zuführen, dennoch einen grofsen Teil seiner Peptonisierungsarbeit abnehmen, und dafs wir leicht verdauliche Präparate haben im Vergleich zu den eigentlichen Albuminkörpern. Nur einen wunden Punkt hat die Ernährung mit künstlichen Verdauungsprodukten noch, einen wunden Punkt, der darin liegt, dafs vielseitig angenommen wird, unsre sogen. Peptone könnten gleichwertig dienen bei Erkrankungen des Magens, wie bei solchen des übrigen Darmtraktus. Diese Annahme ist unrichtig. Ich denke, wir müssen uns auch hier erinnern, dafs wir, wenn wir den Organismus in seiner Arbeit unterstützen wollen, dessen physiologische Verhältnisse möglichst getreu nachahmen müssen. Um diesem folgen zu können, müssen wir aber unweigerlich Antwort fordern auf die Frage: „Wie sind die Präparate, welche wir in diesem und jenem Falle verwenden, hergestellt, mit welcher Art von Verdauungkörpern in bezug auf ihre Herstellung haben wir es zu thun?“ Nach diesem ist es naheliegend, dafs wir einem Magenkranken Verdauungsprodukte, wenn möglich echte Peptone, geben müssen, welche durch die Verdauung eines Albuminkörpers mit Pepsin-Salzsäure hergestellt sind, d. h. die genau jenen entsprechen, welche der Magen selbst in normalen Verhältnissen produziert. Anderseits würde es vollkommen ebenso fehlerhaft sein, ein derartiges Präparat bei Krankheiten des Darmes zu geben, als wenn wir in solchen Verdauungsprodukte geben wollten, welche n u r durch tryptische Verdauung gewonnen sind. Um auch in diesen Fällen den physiologischen Verhältnissen möglichst nahe zu kommen, brauchen wir hier ein Präparat, welches zuerst pyptisch, dann weiter tryptisch verdaut ist. Aber nicht nur in therapeutischer Hinsicht stellen wir Ansprüche an die künstlichen Verdauungsprodukte, vielleicht wird es möglich sein, in ihnen ein Volksnahrungsmittel zu schaffen. Ein solches müfste sich allerdings vor allem durch Billigkeit auszeichnen, auch in bezug auf Geschmack noch einige Vorzüge vor den jetzigen Präparaten haben. Wenn mir dann entgegengehalten wird, dafs die Herstellung dieser Präparate aus Fleisch jedenfalls doch teurer sein würde als das Fleisch selbst, nun, meine Herren, so erinnere ich Sie an die Fleischextraktfabrikation in Amerika, wo das Blut mit seinem grofsen Gehalt an Eiweifskörpern unbenutzt in die Flüsse abfliefst. Wir müssen hoffen, dafs eine Zeit kommen wird, in der nicht mehr wie heute ein Physiologe sich darüber beklagen mufs, dafs die Generation den Nährwert des Blutes verkennt, welches bei der Fleischextraktfabrikation in Amerika nur zur Mästung der Alligatoren dient.

Sie sehen, meine Herren, dafs, soviel auch bereits in der Verdauungschemie geleistet ist, doch noch eine Reihe frommer Wünsche übrig bleibt, auf deren Erfüllung wir aber nur dann rechnen können, wenn der Praktiker sich nicht mehr durch den Namen zum Schweigen

bringen läfst, welchen die Präparate führen, sondern wenn er bezüglich ihrer Herstellung Klarheit verlangt und ganz bestimmte Forderungen stellt. Wenn ich das Bewufstsein haben könnte, in dieser Beziehung auch nur ein Kleines beigetragen zu haben, dann wäre der Zweck meines heutigen Vortrages in reichem Mafse erfüllt.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Die Analyse einer oberschlesischen Kohle ergab:

78,61	p. z.	Kohlenstoff
4,64	„	Wasserstoff
3,41	„	Hygroskopisches Wasser
10,16	„	Sauerstoff
3,17	„	Asche
100,00		

Dieselbe verdampfte in einem Kornwallkessel neuester Konstruktion von H. Paucksch, Landsberg a/W., pro 1 kg 8,45 kg Wasser von 0° C. in Dampf von 100° C. (637 W.-E.). Die Rauchgase waren zusammengesetzt:

12,8	Vol. Proz.-Kohlensäure,	
31,9	„ „ Luft	darin 6,7 Sauerstoff; „ 25,2 Stickstoff
55,3	„ „ Stickstoff	
100,0		

Kohlenoxyd nur in Spuren vorhanden. (*Dampf.* 4. 547—548).
Borntraeger.

Eine neue sehr wirksame Kältemischung für industrielle Zwecke ist von Prof. Piktet empfohlen worden. Dieselbe besteht aus gleichen Molekülen Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd ($SO_2 + CO_2$), siedet bei — 19° C. und wird mittels einer Kompressionsmaschine zur Darstellung künstlichen Eises benutzt. Die Kältemischung, aus Kohle und Schwefelsäure dargestellt, kommt verdichtet in schmiedeeisernen, mit Ventilen versehenen Flaschen unter dem Namen „Liquide Piktet" in den Handel. (*Dampf.* 4. 564—565.)
Borntraeger.

Zur Erkennung einiger Oxyanthrachinone führen E. Noack u. a. folgendes an. Xanthopurpurin löst sich leicht in Barytwasser mit braungelber Farbe (Anthrachryson nicht). Erwärmt man Xanthopurpurin mit einigen Tropfen Wasser und einem Stückchen festem Kalihydrat gelinde, so geht dasselbe in Purpurin über, indem zuerst Xanthopurpurinkalium von gelbroter bis violetter Farbe, dann durch Verdünnung mit Wasser Purpurin von rein roter Farbe in alkalischer Lösung gebildet werden. Bei chemisch reinem Xanthopurpurin wird

bei starker Verdünnung der alkalischen Lösung durch Einwirkung der Luft und des Sonnenlichtes die Lösung in kurzer Zeit entfärbt. Säuert man die alkalische Lösung mit Säure an, so fällt Purpurin aus, welches ausgewaschen einen gebeizten Kattunstreifen schön färbt. Obige Reaktion ist bei Anwendung von 0,01 Xanthopurpurin noch sehr scharf.

In Benzol lösliches Tetraoxyanthrachinon $C_{14}H_4-(OH)_4O_2$ (Oxyanthragallol) zeigt folgende Reaktionen: Konz. Schwefelsäure löst braungelb, Alkali smaragdgrün. Alkohol, Eisessig und Aceton lösen leicht, Äther schwer, Benzol, Xylol und Chloroform garnicht.

In Benzol unlösliches Tetraoxyanthrachinon $C_{14}H_4(OH)_4O_2$ (Oxyanthragallol) dagegen löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Alkali mit smaragdgrüner Farbe. Beide Farben sind veränderlich, was bei dem in Benzol löslichem nicht der Fall ist. Beide färben Beizen mit den Nüancen des Anthragallols. Pentaoxyanthrachinon (Dioxyanthragallol) $C_{14}H_3O_2(OH)_5$ ist in siedendem Alkohol und Aceton leicht, in Äther und Eisessig schwer, in Benzol und Chloroform kaum löslich. Konz. Alkalien lösen grün, verdünnte braungelb, während Rufigallussäure violett und Anthrachryson rotgelb gelöst wird.

Dimethylanthrarufin $C_{14}H_4(CH_3)_2O_2(OH)_2$ wird von konz. Schwefelsäure wie Anthrarufin kirschrot gelöst, Schmelzpunkt 300° C. (*Liebigs Ann.* **240.** p. 267—279.)

Dimethylanthrachryson $C_{16}H_{12}O_6$ ist nach E. CAHN in Aceton, Chloroform und Eisessig leicht, in Alkohol und Schwefelkohlenstoff schwer, in Benzol unlöslich. Ammoniak und Alkalien lösen rotgelb, konz. Schwefelsäure fuchsinrot.

Methylanthragallol aus O-Toluylsäure, Methylanthragallol aus P-Toluylsäure, sowie die isomeren Methylanthragallole sind sämtlich in Alkohol leicht löslich im Gegensatze zur Rufigallussäure. Die Barytsalze sind unlöslich. Heifses Ammoniak löst blau, Alkali violett bis grün, je nach der Konzentration, konz. Schwefelsäure rot, welche Lösung durch Salpetersäure grün wird. Beizen werden wie vom Anthragallol gefärbt.

Dimethylanthragallol $C_{14}H_3(CH_3)_2(OH)_3O_2$ leicht löslich in absolutem Alkohol, Benzol und Aceton, wird von konz. Schwefelsäure rot gelöst und gibt mit Zinkstaub und Alkali die Antrachinon-Rotfärbung. (*Liebigs Ann.* **240.** 282—289.) BORNTRÄGER.

Zur Scheidung der Oxyanthrachinone empfehlen C. LIEBERMANN und ST. v. KOSTANECKI besonders das Verhalten der Lösungen in konz. Schwefelsäure im Spektralapparat zu beobachten. (s. Originalabhandlung.) (*Liebigs Ann.* **240.** 293—297.) BORNTRÄGER.

Der Dimethyläther des Chinalizarins $C_6H_2(OCH_3)_2<{CO \atop CO}>C_6H_2(OH)_2$ ist nach C. LIEBERMANN und W. WENSE ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig, Alkohol und Benzol. Alkalien lösen blauviolett, welche Farbe an der Luft und dem Sonnenlichte verblafst. Baryt-,Kalk- und Bleiwasser fällen blau. Konz. Schwefelsäure löst schön königsblau

(Chinizarin dagegen wird dadurch rot mit orangeroter Fluoreszenz gelöst). Chinalizarin $C_6H_2(OH)_2<^{CO}_{CO}> C_6H_2(OH)_2$ verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie die vorige Verbindung, Beizen hingegen färbt es schön aus, was bei voriger Verbindung nicht der Fall ist. Methyloxyalizarin $C_{15}H_{10}O_5$ ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich, durch Barytwasser wird ein blauer, durch Kalkwasser ein rotvioletter, durch Tonerdeacetat ein roter Niederschlag gefällt. Alkalien und Ammoniak lösen rotviolett, konz. Schwefelsäure violett, Beizen werden kräftig gefärbt. (*Liebigs Ann.* **240.** 297—304.) BORNTRÄGER.

Behördliche Verordnungen, Erlasse u. s. w.

Gesetz, betr. den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen.

Wir WILHELM, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preufsen etc. verordnen im Namen des Reiches, nach erfolgter Zustimmung des Bundesrats und des Reichstags, was folgt:

§ 1. Efs-, Trink- und Kochgeschirr, sowie Flüssigkeitsmafse dürfen nicht

1. ganz oder teilweise aus Blei oder einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metalllegierung hergestellt,
2. an der Innenseite mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthaltenden Metalllegierung verzinnt oder mit einer in 100 Gewichtsteilen mehr als 10 Gewichtsteile Blei enthaltenden Metalllegierung gelötet,
3. mit Email oder Glasur versehen sein, welche bei halbstündigem Kochen mit einem in 100 Gewichtsteilen 4 Gewichtsteile Essigsäure enthaltenden Essig an den letzteren Blei abgeben.

Auf Geschirre und Flüssigkeitsmafse aus bleifreiem Britanniametall findet die Vorschrift in Ziffer 2 betreffs des Lotes nicht Anwendung.

Zur Herstellung von Druckvorrichtungen zum Ausschank von Bier, sowie von Siphons für kohlensäurehaltige Getränke und von Metallteilen für Kindersaugflaschen dürfen nur Metalllegierungen verwendet werden, welche in 100 Gewichtsteilen nicht mehr als einen Gewichtsteil Blei enthalten.

§ 2. Zur Herstellung von Mundstücken für Saugflaschen, Saugringen und Warzenhütchen darf blei- oder zinkhaltiger Kautschuk nicht verwendet sein. Zur Herstellung von Trinkbechern und von Spielwaren, mit Ausnahme der massiven Bälle, darf bleihaltiger Kautschuk nicht verwendet sein. Zu Leitungen für Bier, Wein oder Essig dürfen bleihaltige Kautschukschläuche nicht verwendet werden.

§ 3. Geschirre und Gefäfse zur Verfertigung von Getränken und Fruchtsäften dürfen in denjenigen Teilen, welche bei dem bestimmungsgemäfsen oder vorauszusehenden Gebrauche mit dem Inhalt in unmittelbare Berührung kommen, nicht den Vorschriften des § 1 zuwider hergestellt sein. Konservenbüchsen müssen auf der Innenseite den Bedingungen des § 1 entsprechend hergestellt sein. Zur Aufbewahrung von Getränken dürfen Gefäfse nicht verwendet sein, in welchen sich Rückstände von bleihaltigem Schrote befinden. Zur Packung von Schnupf- und Kautabak, sowie Käse dürfen Metallfolien nicht verwendet sein, welche in 100 Gewichtsteilen mehr als einen Gewichtsteil Blei enthalten.

§ 4. Mit Geldstrafe bis zu einhundertfünfzig Mark oder mit Haft wird bestraft:

1. wer Gegenstände der im § 1, § 2 Absatz 1 und 2, § 3 Absatz 1 und 2 bezeichneten Art den daselbst getroffenen Bestimmungen zuwider gewerbsmäfsig herstellt;
2. wer Gegenstände, welche den Bestimmungen im § 1, § 2 Absatz 1 und 2 und § 3 zuwider hergestellt, aufbewahrt oder verpackt sind, gewerbsmäfsig verkauft oder feilhält;

3. wer Druckvorrichtungen, welche den Vorschriften im § 1, Absatz 3 nicht entsprechen, zum Ausschank von Bier oder bleihaltige Schläuche zur Leitung von Bier, Wein oder Essig gewerbsmäſsig verwendet.

§ 5. (handelt von Mühlensteinen).

§ 6. Neben der in den §§ 4 und 5 vorgesehenen Strafe kann auf Einziehung der Gegenstände, welche den betreffenden Vorschriften zuwider hergestellt, verkauft, feilgehalten oder verwendet sind, sowie der vorsschriftswidrig hergestellten Mühlsteine erkannnt werden. Ist die Verfolgung oder Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 7. Die Vorschriften des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genuſsmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 bleiben unberührt. Die Vorschriften in den §§ 16, 17 desselben finden auch bei Zuwiderhandlungen gegen die Vorschriften des gegenwärtigen Gesetzes Anwendung.

§ 8. Dieses Gesetz tritt am 1. Oktober 1888 in Kraft.

Kleine Mitteilungen.

Brackelsbergs Multiplikativpapier ist der fremdklingende Name für ein neues Vervielfältigungs- oder Kopierpapier. Groſse Bogen im Format 42:50 cm sind mit einer abfärbenden Schicht versehen, deren Hauptbestandteil Anilin-Methylviolett zu sein scheint. Die groſse Ausgiebigkeit dieses Farbstoffes ist bekannt, und die damit bestrichenen Blätter wurden zunächst benutzt, um auf der von Brackelsberg erfundenen Westphalia-Schreibmaschine kräftige, gesättigte und kopierfähige Abdrücke zu erzeugen. Nach Angabe des Fabrikanten kann man das Papier auch zur Herstellung von negativen Druckformen benutzen, welche in einzelnen Fällen zum Ersatz des Hektographen geeignet sind. Ein Ölblatt dient in diesem Falle als glatte und harte Unterlage beim Schreiben oder Zeichnen. Auf dieses Ölblatt legt man ein Blatt „Multiplikativpapier", die abfärbende Seite nach oben, und darauf ein Blatt Schreibpapier. Das zu vervielfältigende Schriftstück wird alsdann mittels eines harten Bleistiftes (No. 5) niedergeschrieben. Auf der Rückseite des beschriebenen Blattes besteht hierdurch ein Negativ in kräftiger Farbschrift. Man feuchtet nun mit einem gut ausgepreſsten Schwamm auf einem Ölblatt im Kopierbuche den ersten Briefbogen von beiden Seiten so an, daſs das Blatt ganz vom Wasser durchdrungen ist, und löscht soweit ab, daſs es matt erscheint. Nun legt man das Schriftstück auf und bewirkt durch Pressung den Abdruck. Bei den folgenden Abdrücken verfährt man ebenso, indem man beachtet, daſs die angefeuchteten Blätter stets den richtigen Grad von Feuchtigkeit haben. Bei richtigem Arbeiten soll man 20 kräftige Abdrücke erzielen können, die sich von hektographischen Abzügen dadurch vorteilhaft unterscheiden, daſs sie sich nicht rollen und keine klebrige Gelatineschicht zeigen. (*Papier-Ztg.* S. 887. *Ind.-Bl.* 1887. 255.)

Ein „Weinchen" für alles. Sehr „empfehlenswert" ist ein neues Produkt, welches ein Händler von Baugirard für das Pariser Publikum erfunden hat. Es ist ein Wein für die „Haushaltung", welcher nicht bloſs zum Trinken, sondern auch zum Reinigen von Kupfergeschirr und Kleidern, zur Tintenbereitung, als Fiegen- und Wanzentod und zur Vergiftung der Ratten dient. Der Prospektus versichert, dieser Wein sei ganz unschädlich für denjenigen, der ihn trinke, und erfreue, wie andrer Wein, des Menschen Herz. (*Weinlaube. Beil. d. Ind. Bl.* 1887. 158.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 42. VII. Jahrgang. 22. Oktober 1887.

Vereinsnachrichten.

Zum Eintritt in den Verein haben sich gemeldet:

Herr Professor Dr. C. THIEL, Vorstand der chemisch-technischen Versuchsstation, Darmstadt.

„ Dr. GILMER, Handelschemiker, Köln a./Rhein.

„ Dr. PAUL DEGENER, Chemiker und Privatdozent, Berlin N., Scharnhorststraſse 34 a.

„ LUDWIG BIACH, Chemiker der Blaudruckfabrik Lettowitz in Mähren.

„ Dr. ELIASBERG, Chemiker, Wiesbaden, Querstraſse 1.

Original-Abhandlungen.

Über die Anwendbarkeit des dithiokarbaminsauren Ammons in der Analyse.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Groſsherzoglichen technischen Hochschule zu Darmstadt.

Die Eigenschaft gewisser Schwefelverbindungen, im gefällten und noch feuchten Zustande durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs wieder löslich zu werden, darf Versuche rechtfertigen, welche dazu dienen, behufs quantitativer Trennung und Bestimmung der Schwermetalle Methoden aufzufinden, bei denen die Bildung derartiger Sulfide vermieden wird. Da nun in sehr vielen Fällen neben der Oxydform die Sulfidform die beliebteste Verbindungsform ist, in der die Schwermetalle gewogen werden, so verdienen offenbar diejenigen Trennungsmethoden eine Berücksichtigung, bei denen die Metalle in einer Verbindungsform abgeschieden werden, welche sehr leicht auf trockenem Wege in das Oxyd oder Sulfid übergeführt werden kann.

Zur erstern Kategorie der Trennungsmethoden gehören z. B. die Oxalatmethoden von CLASSEN, zur letztern Kategorie die RIVOTsche Trennung des Kupfers vom Cadmium und vom Zink durch Ausfällen des erstern mit Rhodankalium nach vorherigem Zusatz von schwefeliger Säure.

Sieht man von den wenigen Mineralsäuren ab, deren Salze auf trockenem Wege leicht in Oxyde (Nitrate) oder in Sulfide (Sulfate nach Zusatz von Schwefel im Wasserstoffstrom) übergeführt werden können, so bleiben bezüglich der Oxydbildung nur allein die in naher Beziehung zur Kohlensäure, bezüglich der Sulfidbildung die in naher Beziehung zum Schwefelkohlenstoff stehenden Säuren übrig. Die erstern fassen in sich ein sämtliche sogenannten organischen Säuren, die letztern aber nur wenige: Rhodanwasserstoffsäure, Sulfokohlensäure, Monothiokarbaminsäure und Dithiokarbaminsäure. Die Eigenschaft der Rhodanide, nur in hoher Temperatur zerlegt zu werden, unterscheidet dieselben von den Salzen der drei übrigen vom Typus Schwefelwasserstoff sich ableitenden Säuren, welche schon auf nassem Wege Schwefelmetalle liefern. Zudem sind die Rhodanide der meisten Schwermetalle in Wasser lösliche Verbindungen, Eigenschaften, welche eine allgemeinere Anwendbarkeit des Rhodankaliums als Fällungs- und Trennungsmittel gänzlich ausschliefsen. Die Alkalisalze der Sulfokohlensäure, Monothiokarbaminsäure und Dithiokarbaminsäure konnten somit als Fällungsmittel für die Schwermetalle Erfolg allein in Aussicht stellen. Die ungemein leichte Bereitungsweise des dithiokarbaminsauren Ammons bedingte, dieses Salz zunächst auf seinen Wert als Fällungsmittel zu prüfen.

Zwar ist früher in einer Abhandlung von Dr. H. HAGER[1] auf die Anwendbarkeit des dithiokarbaminsauren Ammons in der Analyse schon aufmerksam gemacht worden. Indessen mufs ich diese Angaben HAGERS auf eine Indiskretion des genannten Herrn zurückführen. Denn ehe HAGER die Anwendung des dithiokarbaminsauren Ammons zum Nachweis von Schwermetallen in offizinellen Präparaten an Stelle des Schwefelwasserstoffs und Schwefelammons empfahl, war derselbe längst durch Briefe meinerseits davon unterrichtet, dafs ich mit der Untersuchung über die Verwertbarkeit jenes Salzes in der Analyse beschäftigt war.

Das dithiokarbaminsaure Ammon entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Ammoniak:

$$CS_2 + 2NH_3 = CS{<}^{NH_2}_{SH} \cdot NH_3$$

Da aber bei der Aufeinanderwirkung beider Verbindungen sich auch sulfokohlensaures Ammon bildet:

$$2CS_2 + 4NH_3 = CS(SH.NH_3)_2 + NH_4SCN$$

so ist die Bildung des dithiokarbaminsauren Ammons als hauptsächliches Einwirkungsprodukt an das Einhalten gewisser Bedingungen geknüpft.

[1] *Pharmaceut. Centralhalle.* 1885. 430 u. 453.

DEBUS sagt hierüber folgendes[1]: „Konzentrierte Flüssigkeiten, eine Temperatur von 30—40° und Vorherrschen des Ammoniaks sind Bedingungen, die das Auftreten von Ammonsulfokarbonat und Schwefelcyanammonium, wogegen verdünntere Lösungen von Ammoniak in Alkohol, überschüssiger Schwefelkohlenstoff und eine Temperatur von 10—15° die Bildung von sulfokarbaminsaurem Ammon vorzugsweise befördern.“ Obgleich nun beide Prozesse nebeneinander verlaufen, so ist es doch leicht, dithiokarbaminsaures Ammon frei von sulfokohlensaurem Ammon sich zu bereiten. Verfährt man in der Weise, wie MULDER angibt[2], daſs man das Ammoniak aus 150 Tln. Chlorammonium und 300 Tln. Ätzkalk in 600 Tln. Alkohol von 95 p. z. einleitet und dann zu dieser alkoholischen Lösung 95 Tln. Schwefelkohlenstoff zugibt, so kristallisiert bei 30° wohl nur dithiokarbaminsaures Ammon aus, welches man auf einem Filter sammelt, mit wenig Alkohol auswäscht und zwischen Flieſspapier trocknet. Etwa ausgeschiedenes sulfokohlensaures Ammon ist an seiner roten Farbe, welche dasselbe an der Luft annimmt, kenntlich und daher leicht mechanisch von dem dithiokarbaminsauren Ammon zu trennen. Nur reines dithiokarbaminsaures Ammon wurde für die im folgendem beschriebenen Versuche verwendet. Gegenwart von sulfokohlensaurem Ammon läſst sich nämlich einfach auf nachstehende Art erkennen: Versetzt man eine wässerige Lösung von Nickelsulfat mit Ammoniak, so daſs wieder Lösung eingetreten ist, verdünnt alsdann stark mit Wasser und fügt sehr wenig einer Lösung von sulfokohlensaurem Kali (oder Ammon) hinzu, so entsteht an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten eine rote Zone; beim Umschütteln wird die ganze Flüssigkeit rot gefärbt. Dithiokarbaminsaures Ammon verhält sich nicht so. Auf diese Weise wurde jedesmal das dithiokarbaminsaure Ammon geprüft.

Das dithiokarbaminsaure Ammon wurde zuerst von ZEISE[3] erhalten und als Schwefelwasserstoff- Schwefelcyanammonium (schwefelbrintiges [schwefelwasserstoffiges] schwefelblausaures Ammoniak) betrachtet. DEBUS[4] fand dann später, daſs das Salz sulfokarbaminsaures (dithiokarbaminsaures) Ammon ist. Letzterer fand auch, daſs die Lösung des Salzes mit den Lösungen gewisser Metallsalze Verbindungen erzeugt, welche „im allgemeinen durch ihre Neigung ausgezeichnet sind, schon bei gelindem Erwärmen oder Behandlung mit Alkalien in Schwefelwasserstoff, Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelmetall zu zerfallen.“ Nur die Einwirkungsprodukte auf Zink-, Kupfer- und Bleisalz wurden indes von DEBUS näher untersucht, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt durch Verbrennen mit chromsaurem Blei ermittelt und so gefunden, daſs durch wechselseitigen Umtausch zwischen sulfokarbaminsaurem Ammon und den Salzen der genannten drei Metalle die Sulfokarbamate der letztern entstehen. Für Quecksilberchlorid, Nickelsulfat

---

[1] *Ann. d. Ch. u. Ph.* 73. 26. vergl. auch *J.-B.* 1849. 350.
[2] *Journ. f. pr. Ch.* 103. 178.
[3] *Schweigers Journ.* 41. 98.
[4] *J.-B.* 1849. 350. *Ann. d. Ch. u. Ph.* 73. 26.

u. a. aber begnügt sich DEBUS damit, dafs ein weifser resp. gelbgrüner Niederschlag entsteht.

Obgleich nun für die quantitative Bestimmung der Körper nach dem, was in der Einleitung gesagt worden ist, es gleichgültig sein darf, in welcher Verbindungsform die Metalle abgeschieden werden, wenn nur die Abscheidung und Trennung eine vollständige ist und die Verbindungsform selbst leicht in das Oxyd oder Sulfid übergeführt werden kann, so wurde doch vorgezogen, mit Kupfer- und Zinksalz zuerst Versuche anzustellen. Denn ein Vorversuch zeigte schon, dafs die Dithiokarbamate von Kupfer und Zink sich durch grofse Beständigkeit auszeichnen, und dafs auch auf die verschiedene Löslichkeit der Salze in Säuren eine Trennung der beiden Metalle sich begründen lasse. Zudem sind die Sulfide von Kupfer und Zink im feuchten Zustande leicht veränderliche Verbindungen. Schon im voraus kann ich bemerken, dafs die Ausfällung des Kupfers und Zinks durch dithiokarbaminsaures Ammon vor den übrigen Fällungen sich durch grofse Sauberkeit in der Ausführung auszeichnet, und dafs die Resultate zeigen werden, dafs die Fällung eine vollständige und die Überführung in Sulfide eine den Voraussetzungen entsprechende ist.

Bei allen Fällungen wurde eine fünfprozentige wässerige Lösung von dithiokarbaminsaurem Ammoniak angewendet. Dieselbe ist fast wasserhell und sehr beständig. Kristallisiertes dithiokarbaminsaures Ammon zersetzt sich dagegen leicht; darum ist zu empfehlen, das dithiokarbaminsaure Ammon nicht im festen Zustande, sondern in wässeriger Lösung aufzubewahren. Eine wässerige Lösung von dithiokarbaminsaurem Ammon, welche Wochen lang in zugestopftem Glase gestanden hatte, zeigte sich noch ganz unverändert, während das feste Salz in viel kürzerer Zeit sich schon zersetzt hatte.

Bestimmung von Kupfer.

Versetzt man eine Lösung von Kupfersulfat mit einer Lösung von dithiokarbaminsaurem Ammon, so erhält man einen gelben Niederschlag von dithiokarbaminsaurem Kupfer:

$$CuSO_4 + 2CS<^{NH_2}_{SH}\cdot NH_3 = Cu\left(CS<^{NH_2}_{S}\right)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

Fällt man in heifser Lösung und kocht noch einige Sekunden, so setzt sich der Niederschlag sehr gut ab und läfst sich filtrieren, ohne die Poren des Filters zu verstopfen. Der Niederschlag ist löslich in sehr viel Salzsäure bei längerm Kochen; alsdann färbt er sich mehr und mehr dunkel. Fügt man zu dem heifsen Niederschlag in der Flüssigkeit Ammoniak oder Natronlauge, so wird der Niederschlag direkt dunkel gefärbt. Der Niederschlag ist leicht löslich in Salpetersäure beim Erwärmen; rote Dämpfe entwickeln sich hierbei und ein gelber Körper scheidet sich aus, welcher wahrscheinlich Schwefel vermischt mit Persulfocyan ist. Beim Stehen an der Luft und beim Auswaschen wird der Niederschlag nicht verändert; wenig-

stens konnte ich nicht finden, dafs nach mehrtägigem Auswaschen eine Spur Kupfer in Lösung gegangen war. Trocknet man den Niederschlag und glüht ihn dann mit Schwefel im Wasserstoffstrom, so erhält man einen schwarzen Rückstand von Kupfersulfür.

Behufs quantitativer Bestimmung des Kupfers wurden 50 ccm einer Kupfersulfatlösung, welche die unten angegebene Stärke besafs, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit etwas Salzsäure angesäuert. Die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit wurde dann mit 30 ccm der oben erwähnten fünfprozentigen Lösung von dithiokarbaminsaurem Ammoniak versetzt und die Mischung während etwa 10—20 Sekunden gekocht. Nachdem der gelbe Niederschlag von dithiokarbaminsaurem Kupfer sich eben abgesetzt hatte, wurde abfiltriert, der Niederschlag auf dem Filter mit heifsem destilliertem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wurde in einen Porzellantiegel gebracht und samt der Filterasche unter Zusatz von gepulvertem reinen Schwefel auf dem Gebläse im Wasserstoffstrome bis zum konstanten Gewichte geglüht.

Hierbei ist zu bemerken, dafs das Filter am schnellsten und vollkommensten sich in einem Porzellantiegel einäschern liefs.

Die auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen ergaben für 50 ccm Kupfersulfatlösung folgende Zahlen:

0,2584 g Cu_2S
0,2600 g „
0,2600 g „
0,2600 g „

Bei der Bestimmung des Kupfergehalts in 50 ccm Lösung mit Schwefelwasserstoff werden 0,2594 g Cu_2S gefunden, entsprechend 0,8140 g Kupfersulfat $CuSO_4+5H_2O$.

Aus der Beziehung

$$\underset{CuSO_4+5H_2O}{499} : \underset{Cu_2S}{159} = 100 : x$$

ergibt sich für x die Zahl 31,86. Unter Zugrundelegung der oben gefundenen Werte für Kupfersulfür ergeben sich aber für 100 Tle. Kupfersulfat $CuSO_4+5H_2O$ an Stelle der berechneten Zahl 31,86 p. z. folgende Zahlen:

Angewendetes $CuSO_4+5H_2O$	Gefundenes Cu_2S	100 Tle. Sulfat entsprechen Cu_2S
0,8140	0,2584	31,74
0,8140	0,2600	31,94
0,8140	0,2600	31,94
0,8140	0,2600	31,94

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs mit dithiokarbaminsaurem Ammon das Kupfer bequem aus Flüssigkeiten ausgeschieden und als Kupfersulfür bestimmt werden kann, vorausgesetzt zunächst, dafs keine andern Metalle der fünften Gruppe und keine Metalle der sechsten, vierten, dritten, zweiten und ersten Gruppe zugegen sind. Daher läfst sich die Methode anwenden bei der Untersuchung von Silbermünzen,

wenn dieselben nur allein aus Kupfer und Silber bestehen. Das Silber wird in der üblichen Weise aus der salpetersauren Lösung als Chlorsilber ausgefällt und aus der durch Abdampfen mit Salzsäure von Salpetersäure befreiten Lösung das Kupfer mit dithiokarbaminsaurem Ammon. Überhaupt setzt die Anwendung letztern Fällungsmittels die Abwesenheit von Salpetersäure und Chlor voraus.

Bestimmung von Zink.

Versetzt man eine Zinksulfatlösung mit dithiokarbaminsaurem Ammoniak, so entsteht ein weifser Niederschlag von dithiokarbaminsaurem Zink, welcher in dem Überschufs des Fällungsmittels löslich ist. Kocht man jetzt die klare Lösung, so tritt abermals Ausscheidung ein. Das dithiokarbaminsaure Zink ist löslich in Salzsäure und Salpetersäure; von Essigsäure wird es, wenn dieselbe sehr verdünnt ist, nicht gelöst; daher wird aus schwach essigsaurer Lösung beim Erwärmen Zink mit dithiokarbaminsaurem Ammon ausgefällt.

$$ZnSO_4 + 2OS{<}{}^{NH_2}_{SH.}NH_3 = Zn\left(CS{<}{}^{NH_2}_{S}\right)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Beim Stehen an der Luft und beim Auswaschen mit heifsem Wasser wird das dithiokarbaminsaure Zink nicht verändert. Wenigstens war nach stundenlangem Auswaschen in dem Waschwasser kein Zink bemerkbar. Beim Glühen im Wasserstoffstrom, mit Schwefel vermischt, geht das Salz in Schwefelzink über. Da bei anhaltendem Kochen des dithiokarbaminsauren Zinks in essigsaurer Flüssigkeit dasselbe unter Bildung von Schwefelzink zersetzt wird, letzteres aber im Gegensatz zu erstern trüb durch das Filter geht, indem es sich oxydiert, so ist die vollständige Ausfällung des Zinks als dithiokarbaminsaures Zink vom Einhalten gewisser Bedingungen allein abhängig. Diese Bedingungen ergeben sich aus folgender Beschreibung.

50 ccm einer Zinksulfatlösung, welche im Liter 3,5826 g Zinkoxyd, entsprechend 12,6715 g Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$, gelöst enthielt, wurden mit einer zur Bildung von essigsaurem Zink hinreichenden Menge Natriumacetatlösung, 100 ccm destilliertem Wasser und 1,0 bis 1,5 ccm Essigsäure von dem spez. Gew. 1,02 vermischt.[1] Nachdem die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt war, wurden 30 ccm fünfprozentige Lösung von dithiokarbaminsaurem Ammoniak zugegeben und während kurzer Zeit das Kochen fortgesetzt. Alsbald trat nach dem Zusatz des Ammondithiokarbaminats Trübung ein, beim Kochen liefs sich das Ausscheiden von dithiokarbaminsaurem Zink, welches sich in der Ruhe leicht und vollständig auf dem Boden des Gefäfses absetzte, deutlich beobachten. Sobald keine weitere Ausscheidung mehr eintrat, welcher Punkt schnell erreicht war, wurde das Ganze zum Absitzen bei seite gestellt und dann noch heifs filtriert. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wurde mit heifsem destillierten Wasser gehörig

---

[1] Ist die Zinklösung vollständig neutral gewesen, so ist ein Zusatz von Natriumacetatlösung nicht notwendig.

ausgewaschen, getrocknet und in der bei Kupfer angegebenen Weise geglüht und gewogen. Einige Übung ist allerdings bei dieser Methode erforderlich.

Bei Einhalten dieses Verfahrens wurden stets die günstigsten Resultate gewonnen. Beim Filtrieren läuft meist von Anfang an das Filtrat klar durch; erst später trübt sich dasselbe infolge Zersetzung von noch vorhandenem dithiokarbaminsaurem Ammoniak resp. Zersetzung von Schwefelwasserstoff. Ist alles Filtrat abgelaufen und wäschst man den Niederschlag mit heifsem Wasser aus, so entsteht stets ein klares Filtrat, welches sich nicht trübt. Läuft von Anfang an das Filtrat trüb durch das Filter, so ist es möglich, dafs sich etwas Schwefelzink gebildet hat. Die Menge desselben ist aber so gering, dafs man zweckmäfsig, unbekümmert um die Trübung, weiter filtriert und mit heifsem Wasser wie oben den Niederschlag auswäscht. Filtrat und Waschwasser werden dann eingedampft nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure, und dann schliefslich wird mit dithiokarbaminsaurem Ammon, nachdem die Flüssigkeit wieder essigsauer gemacht war, der letzte Rest von Zink gefällt, für sich gesammelt und getrocknet. In einem Falle, wo von Anfang an das Filtrat etwas trüb durch das Filter ging, wurde dasselbe mitsamt dem Waschwasser unter Zusatz von Salpetersäure auf ein Volumen von 15 ccm eingedampft, filtriert und dieses Filtrat mit Natriumkarbonat heifs gefällt. Die ausgeschiedenen Flöckchen von kohlensaurem Zink wurden auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, gehörig mit heifsem destillierten Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filter abermals gewogen.

Wägeröhrchen + $ZnCO_3$	14,9291 g
Wägeröhrchen	14,9289 g
$ZnCO_3$	0,0002 g

entsprechend ungefähr 0,00013 g Schwefelzink.

Die Menge des durch die Poren des Filters durchgegangenen Zinks war somit eine so minimale, dafs sie bei der Berechnung fast schon ganz aufser Acht gelassen werden konnte. Denn sie betrug annähernd den 1700. Tl. der Gesamtmenge.

Um nun zu sehen, ob beim Auswaschen des Niederschlags dithiokarbaminsaures Zink in Lösung gehe, wurde die Gesamtmenge des klar durchgelaufenen Waschwassers mit Salpetersäure auf ein kleines Volumen eingedampft und dann mit kohlensaurem Natron heifs gefällt. Keine Ausscheidung von Zinkkarbonat war zu beobachten.

Die auf die oben erwähnte Weise ausgeführten Zinkbestimmungen ergaben für je 50 ccm Zinksulfatlösung folgende Resultate:

Angewendetes $ZnSO_4 + 7H_2O$	Gefundenes ZnS	Berechnetes ZnS
0,63358 g	0,2138	0,2141
	0,2138	

Aus diesen Zahlen ergeben sich für 100 Tle. Zinksulfat $ZnSO_4 + 7H_2O$ folgende Werte:

Gefundenes ZnS	Berechnetes ZnS
33,74	33,79

Trennung des Kupfers vom Zink.

Die Löslichkeit des dithiokarbaminsauren Zinks in Salzsäure führt zu dem Schlusse, daſs das dithiokarbaminsaure Ammon zur Trennung des Kupfers vom Zink sich verwenden lasse. Die Schwierigkeit der unmittelbaren Trennung des Kupfers vom Zink mit Schwefelwasserstoff lieſs auch hier die Frage zunächst erörtern, ob die Trennung des Zinks vom Kupfer mit dithiokarbaminsaurem Ammon eine vollständige sei, so daſs mit dem Kupfer keine Anteile an Zink mit niedergerissen werden. Thatsächlich ist auch hier die Trennung keine vollständige; jedesmal werden mit dem Kupfer kleine Mengen Zink ausgeschieden. Es ergibt sich dieses aus folgenden Versuchen.

50 ccm Zinklösung und 50 ccm Kupfersulfatlösung wurden gemischt und mit 200 ccm destilliertem Wasser verdünnt. Nach dem Zusatz von 10 ccm Salzsäure von dem spez. Gew. 1,05 wurde zum Sieden erhitzt und der heiſsen Flüssigkeit unter Umrühren 40 ccm fünfprozentige Lösung von dithiokarbaminsaurem Ammon zugegeben. Nach abermaligem Kochen während einiger Sekunden und nach kurzem Absitzen wurde filtriert und der Niederschlag auf dem Filter mit heiſsem, wenig Salzsäure enthaltendem Wasser gehörig ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr auf Schwefelsäure reagierte. Das dithiokarbaminsaure Kupfer wurde in Salpetersäure gelöst, die filtrierte Lösung mit Salzsäure zur Trockne verdampft, in Wasser unter Zusatz von Salzsäure wieder gelöst und nun das Kupfer mit Rhodankalium unter Zusatz von schwefeliger Säure gefällt. Das Filtrat vom Kupferrhodanür wurde dann heiſs mit Natriumkarbonatlösung gefällt, der Niederschlag durch Dekantieren ausgewaschen, in einen Porzellantiegel eingetragen, getrocknet und im Wasserstoffstrom geglüht. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt mit wenig verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und dieser Auszug mit Natriumkarbonatlösung in der Hitze gefällt. Es trat eine kleine Ausscheidung von kohlensaurem Zink ein, dessen Menge wohl kaum einen Milligramm betrug. (Diese Schätzung geschah durch Vergleich mit der früher erwähnten Zinkkarbonatmenge von 0,0002 g.)

Bei einmaliger Fällung des Kupfers ist mithin die Trennung von Zink keine vollständige. Als bei einem neuen Versuche mit je 50 ccm Zink- und Kupfersulfatlösung das ausgeschiedene dithiokarbaminsaure Kupfer wieder in Salpetersäure gelöst und die filtrierte Lösung mit Salzsäure zweimal eingedampft wurde, ergab sich, daſs das jetzt aus der nach obiger Vorschrift aus der salzsauren Lösung mit dithiokarbaminsaurem Ammon ausgeschiedene Kupfer zinkfrei war. Es wurde dieses auf dieselbe Weise ermittelt, wie vorhin die Gegenwart von Zink in dem ersten Niederschlag.

Hat man durch zweimaliges Ausfällen das Kupfer zinkfrei erhalten, so ist sämtliches Zink in dem Filtrat von dem ersten und zweiten Niederschlage von dithiokarbaminsaurem Kupfer enthalten. Beide Filtrate dampft man ein und prüft schliesslich mit dithiokarbaminsaurem Ammon, ob kein neuer Niederschlag von Kupfer eintritt. Das Zink kann nun auf zweierlei Weise ausgeschieden werden, entweder als basisch kohlensaures Zink oder als dithiokarbaminsaures. In dem ersten Falle muſs das Verhalten des kohlensauren Natrons gegenüber einer mit Rhodanammon versetzten Zinklösung berücksichtigt werden. Denn bei dem Ausfällen des Kupfers ist durch die zersetzende Wirkung der Salzsäure auf überschüssiges dithiokarbaminsaures Ammon Rhodanammonium entstanden:

$$CS<^{NH_2}_{SH.} \cdot NH_3 = H_2S + CNSH.NH_3$$

Versetzt man eine Zinklösung mit Rhodanammonium und fügt Natriumkarbonatlösung hinzu, so entsteht je nach der Menge des Rhodanammoniums ein unvollständiger oder gar kein Niederschlag. Das Rhodanammon nämlich verhält sich hier wie andre Ammonsalze. Demgemäſs wird behufs Ausfällen des Zinks mit kohlensaurem Natron in derselben Weise verfahren, wie überhaupt beim Ausfällen des Zinks mit kohlensaurem Natron bei Gegenwart von Ammonsalzen.[1] Um das Rhodan zu zerstören, kann man mit Salpetersäure eindampfen.

Soll das Zink aber mit dithiokarbaminsaurem Ammon ausgefällt werden, so dampft man die vereinigten Filtrate ein, stumpft die Salzsäure ab und verfährt im übrigen so wie oben bei der Bestimmung des Zinks durch Ausfällen als dithiokarbaminsaures Zink angegeben ist.

Bei Anwendung von je 50 ccm Kupfer- und Zinklösung waren die Resultate folgende:

Angewendete Menge der Sulfate von	Gefundenes Sulfid	Berechnetes Sulfid
Cu: 0,8140	0,2574	0,2594
Zn: 0,63358	0,2130	0,2141

Diese Zahlen auf 100 Tle. Salzmischung berechnet ergeben folgende Werte:

	Gefunden	Berechnet
Cu_2S	17,71	17,98
ZnS	14,71	14,79

Bestimmung von Messing.

Besteht Messing allein aus Kupfer und Zink, so wird die Bestimmung beider Elemente in derselben Weise ausgeführt, wie vorher bei der Trennung des Kupfers vom Zink angegeben ist. Die Legierung wird in Salpetersäure gelöst und diese Lösung mit Salzsäure zur Vertreibung der Salpetersäure abgedampft. Die salzsaure Lösung beider

[1] Auf die Gegenwart von Ammonsalzen ist auch bei den früher erwähnten Prüfungen Rücksicht genommen worden. Vergl. „Bestimmungen des Zinks" und „Trennung des Kupfers vom Zink."

Metalle wird dann mit Wasser hinreichend verdünnt, so daſs etwa 0,3 g Messing in 300 ccm gelöst sind. Die Gesamtmenge der Salzsäure beträgt etwa 10—15 ccm von dem spez. Gew. 1,05 für die erwähnte Menge Messing. Nunmehr wird das Kupfer zweimal mit dithiokarbaminsaurem Ammon in der Hitze gefällt, getrocknet und im Wasserstoffstrome mit Schwefel geglüht. Die vereinigten Filtrate vom dithiokarbaminsauren Kupfer werden eingedampft, mit kohlensaurem Natron abgestumpft, mit Essigsäure angesäuert und abermals mit dithiokarbaminsaurem Ammon behufs Abscheidung des Zinks gefällt. Das dithiokarbaminsaure Zink wird getrocknet und wie das Kupfersalz im Wasserstoffstrome in Schwefelzink übergeführt, oder aus den vereinigten Filtraten wird mit Natriumkarbonat in der üblichen Weise das Zink ausgeschieden und als Zinkoxyd gewogen.

Bei der Bestimmung des Messings auf diese Weise ergaben sich folgende Zahlen:

Angewendetes	Gefundenes		Prozentgehalt	
Messing	Cu	Zn	Cu	Zn
0,3470	0,208405	0,139379	60,05	40,16
0,30912	0,18585	0,123630	60,12	39,99

Bestimmung von Nickel und Kupfer (Nickelmünzen).

Die Münze wird in ähnlicher Weise behufs Fällung des Kupfers vorbereitet wie das Messing. Das Kupfer wird aus der salzsauren Lösung mit dithiokarbaminsaurem Ammon gefällt, ev. wird die Fällung wiederholt. Aus dem Filtrat von dem Kupferniederschlage wird das Nickel mit Natronlauge gefällt:

Angewendete	Gehalt an		Prozentgehalt	
Münze	Cu	Ni	Cu	Ni
0,2912	0,218147	0,072766	74,91	24,98

Trennung des Kupfers von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt.

In ähnlicher Weise wie Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, so werden die genannten Metalle auch durch dithiokarbaminsaures Ammon nicht gefällt, vorausgesetzt, daſs die Lösungen heiſs mit dem Fällungsmittel versetzt werden und genügend Salzsäure zugegen ist. Dieses Verhalten machte es von vornherein schon wahrscheinlich, daſs das dithiokarbaminsaure Ammon zur Trennung des Kupfers von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt sich verwerten lasse. Indes zeigt Kobalt das Eigentümliche, daſs selbst in der Hitze und auch bei nicht zu langem Kochen die Lösung des Metalls durch dithiokarbaminsaures Ammon grün gefärbt wird und so bleibt. Erst bei länger fortgesetztem Kochen macht die grüne Lösung der ursprünglich roten wieder Platz.

Die Prüfung der möglichen Trennung des Kupfers von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt wurde in der Weise ausgeführt, daſs in

salzsaurer, heifser Lösung das Kupfer mit dithiokarbaminsaurem Ammon ausgefällt wurde. Das dithiokarbaminsaure Kupfer wurde dann in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff zum zweiten mal gefällt. Die Filtrate von dem zuletzt erhaltenen Schwefelkupfer erwiesen sich frei von Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt. Bezüglich des Kobalts aber dürften wegen des oben angegebenen Verhaltens speziellere Prüfungen endgültig entscheiden, ob in allen und in welchen Fällen die Trennung von Kupfer eine vollständige ist.

Trennung des Kupfers von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium.

Die Dithiokarbaminate der Erdalkalien sind wie die der Alkalien in Wasser löslich. Die Möglichkeit der vollständigen Trennung des Kupfers von Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium war daher gegeben. Die diesbezüglichen Prüfungen, welche in der Weise ausgeführt wurden, dafs das dithiokarbaminsaure Kupfer in Salpetersäure gelöst und dann mit Schwefelwasserstoff das Kupfer wieder gefällt wurde, worauf das eingedampfte Filtrat vom Schwefelkupfer auf die Erdalkalien untersucht wurde, ergaben, dafs in verdünnten Lösungen und wenn nicht zuviel eines Erdalkalis zugegen ist, die Fällung eine vollständige ist. Ist aber viel Erdalkali zugegen, so fällt man zweckmäfsig das Kupfer zum zweiten mal. Die Gesamtmenge des Erdalkalis ist dann in dem Filtrate vom ersten und zweiten Kupferniederschlage.

Trennung des Kupfers von den Alkalien.

Was von der Trennung des Kupfers von den Erdalkalien gesagt wurde, gilt auch von der Trennung des Kupfers von den Alkalien.

Trennung des Zinks von den Erdalkalien.

Das aus schwach essigsaurer Lösung ausgeschiedene dithiokarbaminsaure Zink wurde in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelammon nach Zusatz von Ammoniak und Chlorammonium gefällt und auf einem Filter gesammelt. Das Filtrat vom Schwefelzink wurde alsdann eingedampft unter Zusatz von HCl und auf einen etwaigen Gehalt an Baryum, Strontium und Calcium geprüft. Das Resultat der Prüfung entsprach der Trennung des Kupfers von den Erdalkalien: in konzentriertern Lösungen und bei Gegenwart von viel Erdalkalisalz ist das Zink nicht rein, während in verdünnten Lösungen die Trennung eine vollständige ist.

Trennung des Zinks von den Alkalien.

Es gilt hier das bei der Trennung des Zinks von den Erdalkalien Gesagte ebenfalls.

Darmstadt. Joseph Klein.

(Fortsetzung folgt.)

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Eine säurebeständige Bronze enthält nach der *Papier-Zeitung:*

Kupfer	..74,4	Teile
Zink	11,6	„
Blei	 9,0	„
Antimon	. 5,0	„
	100,0	

HUGO BORNTRÄGER.

Eisenrost löst sich, in eine konzentrierte Lösung von Zinnchlorid (SnCl) gebracht, sehr rasch auf. Man benutzt dieses Verhalten zum Reinigen von Stahl und Eisengegenständen von anhaftendem Rost, wobei sie sich mit einer Zinndecke überziehen. (*Dampf.* **4.** 586.)

HUGO BORNTRÄGER.

Quecksilber-Silberthermometer. Zu wissenschaftlichen Zwecken eignen sich die von Herrn Apotheker CARL SACK, Berlin, erfundenen Minutenthermometer mehr als die bisher gebräuchlichen. Dieselben sind mit einer plattgedrückten Birne versehen, welche, statt mit Quecksilber, mit einem Amalgam von Quecksilber und Silber gefüllt ist. Diese Füllung leitet die Wärme mit zehnfacher Geschwindigkeit wie Quecksilber. (*Pharm. Ztg.* **32.** 531.)

HUGO BORNTRÄGER.

8. Pharmazie.

Sublimat-Kochsalz-Pastillen sind nach den Untersuchungen von Dr. EMMERICH (*Centralbl. f. Chirurgie.* No. 7. 1887) als Antiseptikum ebenso wirksam als Sublimat-Pastillen. Dagegen sind erstere in Wasser haltbarer und bedeutend leichter löslich als Sublimat ohne Kochsalz. Lösungen von gleichen Teilen Kochsalz und Sublimat bleiben nach Dr. V. ANGERER (obiges Centralbl.) dauernd vollkommen klar. Dr. H. ECKENROTH, Ludwigshafen a/Rh., schreibt dem Sublimat-Kochsalz als Antiseptikum eine große Zukunft zu, empfiehlt indessen der Giftigkeit halber die Pastillenform zu verlassen und es in Pulverform zu führen, umsomehr, als die Pastillen infolge der Berührung mit dem Eisen der Matrize häufig freies Quecksilber enthalten. (*Pharm. Ztg.* **32.** 537—538.)

HUGO BORNTRÄGER.

Alantolessenz von Apotheker MARPMANN jr., Neuhausen, dargestellt, ist eine Lösung von Alantol und Alantsäure, welche mit Karbolsäure und Salicylsäure ziemlich äquivalent sind hinsichtlich ihrer antiseptischen Wirkung. In 2 p. z. wässeriger Lösung sind dieselben innerlich und äußerlich durchaus ungefährlich und als gute Antiseptika zu empfehlen.

Alantol-Fett-Peptonat, von demselben dargestellt, ist ein vorzügliches Surrogat für Leberthran und besteht aus Leberthran, Pankreasfermenten, Taurocholsäure, Kalksalzen und Wasser.

Alantolessenz, sowie Alantolpeptonat werden aus Radix Helenii gewonnen. (*Pharm. Ztg.* **32.** 538.) Hugo Bornträger.

Weifsmanns Schlagwasser ist eine durch Kinotinktur gefärbte Arnikatinktur. (*Pharm. Ztg.* **32.** 539.) Hugo Bornträger.

Extractum Cubebarum ist nach Kremel, Wien, häufig stark kupferhaltig, was jedenfalls von den Extraktionsgefäfsen herrührt. (*Pharm. Post.* 1887. No. 32. *Pharm. Ztg.* **32.** 510.) Hugo Bornträger.

Eine Flechtensalbe, von Karoline Katharina Schmidt geb. Borsen verkauft, besteht nach einer Mitteilung des Berliner Polizeipräsidiums aus Präzipitatssalbe und Opiumpulver und wird daher als schädlich bezeichnet. (*Pharm. Ztg.* **32.** 510.) Hugo Bornträger.

Zur Prüfung der ätherischen Öle hat Wallach eine längere Arbeit veröffentlicht, auf welche wir, da dieselbe einen bedeutenden Umfang besitzt, verweisen müssen. (*Pharm. Ztg.* **32.** 514—516.)
Hugo Bornträger.

Über die chemischen und physiologischen Wirkungen einiger Arzneipflanzen. Die Früchte von Embelia Ribes, manchmal zur Verfälschung des Pfeffers dienend, sind nach Harris (*Lancet.* pag. 199) in Dosen von 4—15 g mit Milch ein wirksames Bandwurmmittel. Dieselben enthalten einen roten Farbstoff, der in den Harn übergeht.

Gymnema sylvestre, eine Asclepiadee, enthält nach B. Berthold in den Blättern, die gegen Schlangenbifs benutzt werden, 6 p. z. Gymneminsäure, eine der Crysophansäure ähnliche Säure.

Eine Ölpflanze, Lallemantia iberica, in Taurien und Kaukasien vorkommend, enthält nach Richter-Tharand in den Samen 33,52 p. z. Öl. Dasselbe wird bei —34° C. fest, hat bei 21° C. ein spez. Gew. von 0,9336, und wird 1 g von 181 mg Kal. verseift. Dasselbe wird als Brenn- und Speiseöl benutzt. (*Journ. de Pharm. et de Chimie.* 1887. 108.)
Hugo Bornträger.

Kleine Mitteilungen.

Allgemeines über Kautschuk und Guttapercha, von J. G. Baker. Das Kautschuk ist bekanntlich der hart gewordene milchartige Saft von wenigstens sechs verschiedenen Baumsorten, welche zu drei gänzlich verschiedenen Ordnungen gehören, nämlich Landolphia und Willughbeia in Apocynaceae, Castilloa und Ficus in Artocarpeae, und Hevea und Manihot in Euphorbiaceae.

Ein Teil kommt von Südamerika und hauptsächlich von Para und Carthagena, wo die Verschiffungen stattfinden, ein andrer Teil von Sierra Leone, Mozambique und Madagaskar, und der Rest vom tropischen Asien. Aufser den beiden Sorten von Apocynaceae gibt es wenigstens sechs andre, welche einen ähnlichen milchartigen Saft liefern, der aber gegenwärtig nicht in besonders grofsem Umfange zum Verbrauche kommt. Im Jahre 1883 gab es in den Vereinigten Staaten 120 Kautschukfabriken, welche 15 000 Personen beschäftigten. Der Gesamtimport von Rohmaterial nach den Vereinigten Staaten belief sich in jenem Jahre auf 30 000 Tons im ungefähren Werte von 6 Mill. Pfund Sterling.

Der Wert der in einem Jahre produzierten Waren wird auf 50 Mill. Pfund Sterling geschätzt. Das Quantum des ungewaschenen Kautschuks, welches im Jahre 1883 nach den Vereinigten Staaten importiert wurde, bezifferte sich auf über 10 000 Tons im Werte von ca. 3 500 000 Pfund Sterling, aber im Jahre 1885 ist die Zahl auf unter 2 Mill. Pfund Sterling zurückgegangen. Die Gummibäume sind bis jetzt noch nicht in gröfserem Umfange angepflanzt worden, doch wird die Zeit bald kommen, wo entweder dies geschehen mufs, oder das Erträgnis allmählich abnehmen wird. Es gibt ungefähr 60 verschiedende Unterabteilungen (Spezies) von diesen Kautschuk erzeugenden Geschlechtern, und die Botaniker und Forstmänner werden darüber zu entscheiden haben, welche von ihnen sich am besten für die Anpflanzung eignen, und wo der beste Ort dazu ist.

Guttapercha von der besten Qualität ist das Produkt von Dichopsis Gutta, einem zur Ordnung Sapotaceae gehörenden Baume, welcher auf der malayischen Halbinsel zu Hause ist. Um es zu erlangen, verfolgen die Malayen das verherende Prinzip, dafs sie die Bäume einfach umhauen. Die Borke wird zuerst abgestreift und der milchartige Saft, welcher dann herausläuft, in einer Kokosnufsschale oder einem Palmenblatte aufgefangen. Der Saft wird bald hart, indem er der Luft ausgesetzt ist, und heifst dann Guttapercha. Das Durchschnittsquantum, welches man von einem Baume erzielt, beläuft sich auf 20 Pfund engl. Im Jahre 1875 wurden von Singapore 10 Mill. Pfund engl. nach England importiert, was mit der Vernichtung von vielleicht 50 000 Bäumen gleichbedeutend ist. Das Guttapercha wurde zuerst im Jahre 1842 bekannt, und zu jener Zeit war der Baum in den Wäldern der Insel Singapore zahlreich vertreten, aber während der nächsten fünf bis sechs Jahre wurde er auf der Insel gänzlich vernichtet, mit Ausnahme einiger Exemplare, die man der Kuriosität wegen stehen liefs.

Im Jahre 1847 fand man den Baum sehr viel in den Wäldern von Penang, aber ein ähnliches Schicksal ereilte ihn auch hier, und jetzt ist der Zeitpunkt gekommen, wo, falls nicht eine rationelle Anpflanzung vorgenommen wird, das Material bedeutend abnehmen würde. Nach den letzten authentischen Berichten gibt es sechs verschiedende Spezies von Dichopsis auf der malayischen Halbinsel, in Java und Sumatra wild wachsend, und verschiedene Spezies verwandter Geschlechter, wie Chrysophyllum, Sicleroxylon, Bassia, Mimusops, Payena und Imbricaria, welche einen ähnlichen milchartigen Saft liefern. Aber die Frage bleibt noch offen, welche Spezies sich am besten zur Anpflanzung eignet, und wo dies am vorteilhaftesten geschehen kann. Der jährliche Importwert von Guttapercha nach England beziffert sich zwischen 300 000 und 500 000 Pfund Sterling. (*Ind.-Blätt.* 1887. 244.)

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 43. VII. Jahrgang. 29. Oktober 1887.

Vereinsnachrichten.

Zum Eintritt in den Verein hat sich gemeldet:
Herr Dr. ELIASBERG, Chemiker, Wiesbaden, Querstraſse 1.

Original-Abhandlungen.

Über die Anwendbarkeit des dithiokarbaminsauren Ammons in der Analyse.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Groſsherzoglichen technischen Hochschule zu Darmstadt.

(Fortsetzung.)

Einwirkung des dithiokarbaminsauren Ammons auf die Elemente der dritten Gruppe: Aluminium und Chrom.

Die Einwirkung des dithiokarbaminsauren Ammons auf Aluminium und Chrom bietet dadurch groſses Interesse, daſs die genannten Elemente durch das Reagens aus ihren Lösungen gefällt werden. Versetzt man eine Lösung von Aluminiumsulfat oder Chromchlorid mit dithiokarbaminsaurem Ammon, sotritt, wenn die Lösung nicht zu konzentriert war (vgl. unten), in der Kälte keine Reaktion ein; erwärmt man aber, so trüben sich die Mischungen unter reichlicher Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Setzt man das Kochen fort, so scheidet sich das Aluminium als weiſser Niederschlag, welcher wahrscheinlich reines Tonerdehydrat ist, aus. Nicht ganz so ist es bei dem Chrom. Beim Erhitzen der Chromsalzmischung wird die Flüssigeit zunächst miſsfarbig, dann tritt eine sehr schöne blaue Färbung ein, und Chromoxydhydrat scheidet sich aus. In dem Niederschlage sind aber neben Chromoxydhydrat auch blaue kristallinische Partikel zu erkennen, welche die

blaue Färbung der Flüssigkeit bedingen. Das Filtrat von dem Niederschlage ist ebenfalls blau gefärbt und wird beim Erwärmen nach vorherigem Zusatz von Ammoniak unter Abscheidung von Chromoxydhydrat zersetzt. Die blauen Partikel unterscheiden sich dadurch von dem Chromoxydhydrat, daſs sie in kalter Salzsäure fast unlöslich sind, von Wasser werden sie, namentlich beim Erwärmen, reichlicher gelöst. Die Schwerlöslichkeit in Salzsäure läſst sich benutzen, um das Chromoxydhydrat von dem blauen Niederschlage zu trennen. Unter Umständen scheidet sich der blaue Körper nicht kristallinisch, sondern amorph aus. Durch längeres Kochen mit Salmiakgeist, schneller durch Kochen mit Natronlauge, wird der blaue Körper unter Abscheidung von Chromoxydhydrat zersetzt. Filtriert man alsdann ab und setzt zu einem Teil der alkalischen Lösung etwas Nitroprussidnatrium, so erhält man die charakteristische Schwefelreaktion; säuert man den andern Teil des alkalischen Filtrats mit Salzsäure an und fügt etwas Eisenchlorid hinzu, so gibt sich die Gegenwart von Rhodan zu erkennen. Möglich ist es daher, daſs der blaue Körper dithiokarbaminsaures Chrom ist. Eine quantitative Bestimmung der elementaren Bestandteile kann indes hierüber Aufschluſs geben. Dieser Annahme steht scheinbar entgegen die Beobachtung von Debus[1], daſs beim Vermischen von schwefelsaurem Chrom mit dithiokarbaminsaurem Ammon farblose Chrom und Schwefel haltende Nadeln gebildet werden. Derartige Kristalle entstehen auch fast sofort, wenn etwas konzentrierte Lösungen der obigen Verbindungen gemischt werden. Läſst man aber Stunden lang in der Kälte stehen, so tritt die oben beschriebene blaue Färbung ein und den weiſsen Kristallen von Debus mischen sich die blauen, Schwefel und die Elemente des Rhodans haltenden Kristalle bei. Die Bildung der blauen Kristalle scheint Debus nicht beobachtet zu haben.

Auſser in der Farbe unterscheiden sich die weiſsen Kristalle von Debus wesentlich dadurch von den blauen, daſs sie beim Erhitzen mit Natronlauge vollständig zu einer gelben Flüssigkeit gelöst werden, während bei gleicher Behandlung aus den blauen Kristallen sich Chromoxydhydrat abscheidet. In ihrem ganzen physikalischen und chemischen Verhalten gleichen die weiſsen Kristalle von Debus der freien Dithiokarbaminsäure, wie sie sich aus den Lösungen des dithiokarbaminsauren Ammons auf Zusatz von Salzsäure kristallinisch ausscheidet. Die Beobachtung, daſs die Kristalle Chrom enthalten, kann demnach nur durch eine mechanische Verunreinigung mit Chromsalz begründet sein. Derartige Kristalle habe ich häufig beobachtet, wenn ich in der Kälte irgend eine Metallsalzlösung mit dithiokarbaminsaurem Ammon versetzte resp. fällte und die klare Mischung resp. das schnell bereitete Filtrat einige Zeit sich selbst überlieſs. Saure Reaktion scheint aber erforderlich zu sein.

Bezüglich der Eigenschaften der freien Dithiokarbaminsäure möchte ich eben das eine erwähnen, daſs die Löslichkeit der Säure in Wasser

---

[1] Debus l. c.

nicht so grofs ist, wie MULDER[1] es angibt. Man kann vielmehr die Kristalle mit viel Wasser gelinde erwärmen, ohne dafs sie sich vollständig lösen; erwärmt man aber zu stark, so tritt vollständige Zersetzung ein.

Das erwähnte Verhalten des dithiokarbaminsauren Ammons gegenüber den Salzen des Aluminiums und Chroms ist nur erklärlich durch die Annahme, dafs intermediär die Dithiokarbamate des Aluminiums und Chroms gebildet werden und dafs diese sich dann zersetzen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Bildung von Rhodanwasserstoffsäure und Ausscheidung der Oxydhydrate der genannten Elemente:

$$Al(S.CS.NH_2)_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H_2S + 3HCNS.$$

Es spricht für diese Zersetzung weniger die reichliche Entwickelung von Schwefelwasserstoff als die Bildung der blauen Chromkristalle.

Versetzt man eine saure oder alkalische Chromsäurelösung mit dithiokarbaminsaurem Ammoniak und erwärmt, so tritt Reduktion der Chromsäure ein und in Lösung befindet sich Chromoxydsalz, wenn die Lösung sauer war, oder das Chrom scheidet sich als Chromoxydhydrat ab, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit alkalisch war. Auch in der Kälte tritt allmählich die Reduktion ein. Das dithiokarbaminsaure Ammon verhält sich somit gegen saure oder alkalische Chromsäurelösungen wie Schwefelwasserstoff.

Einwirkung des dithiokarbaminsauren Ammons auf die Elemente der vierten Gruppe: Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink und Uran.

Das Verhalten des dithiokarbaminsauren Ammons gegenüber den Elementen der vierten Gruppe ist zum Teil schon erwähnt bei der Besprechung der Trennung des Kupfers von diesen Elementen. In salzsauren Lösungen werden beim Erwärmen die Elemente aus ihren Lösungen nicht gefällt, entsprechend dem Nichtgefälltwerden durch Schwefelwasserstoff. Sind die Lösungen aber kalt, so tritt teils Fällung ein (Nickel), teils bleibt die Lösung auch klar (Mangan). Wesentlich Charakteristisches zeigt aber das Verhalten des dithiokarbaminsauren Ammons gegenüber den Elementen der vierten Gruppe nicht. Die Reaktionen verlaufen fast stets in der Art, wie es sich voraussehen läfst. Auch das Verhalten der Doppelcyanide gegenüber dem dithiokarbaminsauren Ammoniak bietet nichts Charakteristisches dar.

Eisen. In ähnlicher Weise wie durch Schwefelwasserstoff werden auch durch dithiokarbaminsaures Ammonik die Eisenoxydsalze unter Abscheidung von Schwefel reduziert. Versetzt man eine Eisenchloridlösung mit dem Reagens im Überschufs, so tritt dunkle Fällung ein; verfährt man umgekehrt und setzt zu überschüssigem Eisenchlorid etwas dithiokarbaminsaures Ammon, so bleibt die Mischung zunächst klar; bald aber tritt Trübung ein durch abgeschiedenen Schwefel, und

[1] l. c.

das Filtrat wird durch Ferridcyankalium blau gefällt. In salzsauren und essigsauren Lösungen wird beim Erwärmen durch dithiokarbaminsaures Ammon nicht gefällt. Der aus Eisenoxydlösungen mit dem Ammonsalz ausgefällte dunkle Niederschlag ist beim Erwärmen in Salzsäure vollständig löslich. Eisenoxydullösungen geben, wenn sie angesäuert sind und wenn nicht zu viel Reagens zugesetzt wurde, keinen Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak tritt aber ein dunkler Niederschlag auf.

Nickel. In neutralen und sauren Lösungen wird Nickelsulfat durch dithiokarbaminsaures Ammoniak gelbgrün gefällt. Filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, so bleibt das Filtrat gleichmäſsig hell grünlich gefärbt. Diese Fällung wurde schon von Debus beobachtet und l. c. beschrieben. Beim Erwärmen mit Salzsäure löst sich der Niederschlag auf. Beim Erwärmen mit Essigsäure löst er sich nur zum Teil, dabei dunkler werdend. Umgekehrt wird aus einer mit Natriumacetat versetzten und mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Nickelsulfat in der Wärme durch dithiokarbaminsaures Ammon das Nickel unvollständig gefällt. Es rührt dieses offenbar daher, daſs das freiwerdende Rhodanammon die Fällung des Nickels als Schwefelnickel beeinträchtigt, eine Thatsache, welche auch der Zimmermannschen Trennungsmethode[1] des Zinks von den Elementen Nickel, Kobalt etc. mit Hilfe von Schwefelwasserstoff in einer mit Rhodanammon versetzten Lösung zu Grunde liegt. Dunkel ist auch Filtrat und Niederschlag, welche man erhält, wenn zu einer mit Ammoniak versetzten Nickellösung Ammonsulfokarbaminat hinzugefügt wird, entsprechend der Fällung des Nickels durch Schwefelammonium. Fügt man zur Nickellösung Cyankalium im Überschuſs, so daſs vollständige Lösung eingetreten ist, so erhält man mit dem Reagens keinen Niederschlag. Wie sich eine mit Ammoniak versetzte sehr verdünnte Nickellösung gegen Ammondithiokarbaminat verhält, und wie sich hierin das Reagens unterscheidet von Ammoniumsulfokarbonat, wurde bereits angegeben bei der Prüfung des Reagens auf einen etwaigen Gehalt an sulfokohlensaurem Ammon.

Kobalt. Was von den Reaktionen des Nickelsulfats gesagt wurde, gilt im wesentlichen auch von den Reaktionen des Kobaltchlorürs. Die Fällungen aus saurer und ammoniakalischer Lösung sind nicht vollständig, das Filtrat von den Niederschlägen ist stets gefärbt. Aus essigsaurer Lösung ist die Fällung ebenfalls nicht vollständig, weil Rhodanammonium die Fällung des Kobalts durch Schwefelwasserstoff beeinträchtigt resp. verhindert. Aus der Cyandoppelverbindung wird durch dithiokarbaminsaures Ammoniak wie bei Nickel kein Niederschlag erhalten.

Mangan. Neutrale und saure Lösungen werden durch das Reagens nicht gefällt. Versetzt man aber die Mangansulfatlösung mit Chlorammon in hinreichender Nenge, daſs durch Ammoniak kein Niederschlag eintritt, und fügt nach dem Zusatz von Ammmoniak dithio-

[1] *Ann. d. Ch.* **199**. 1.

karbaminsaures Ammoniak hinzu, so erhält man zunächst zwar auch keinen Niederschlag, erwärmt man aber, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher bei fortgesetztem Erwärmen fleischfarbig wird. Dieser Niederschlag ist löslich in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure.

Zink. Ein Teil des Verhaltens des dithiokarbaminsauren Ammons zu Zinklösungen wurde früher bei Beschreibung der Bestimmung des Zinks mit Hilfe des Reagens angegeben. Nur weniges bleibt daher zu erwähnen. Eine mit Cyankalium im Überschufs versetzte Zinklösung wird durch das Karbaminat nicht gefällt. Bezüglich der Einwirkung des Karbaminats auf reine Zinklösungen gibt Zeise[1] die Bildung von Kristallen an; Debus[2] hat diese Kristalle indes nicht beobachtet. Dafs sich unter Umständen das dithiokarbaminsaure Zink in Kristallen, welche manchmal einige Millimeter lang waren, ausscheidet, habe ich wiederholt gefunden. Namentlich traten die Kristalle auf, wenn eine mit Essigsäure angesäuerte und mit soviel dithiokarbaminsaurem Ammoniak, dafs keine vollständige Lösung des Niederschlags eintrat, versetzte Zinksolution erwärmt wurde. Zunächst tritt alsdann beim Erwärmen vielleicht vollständige Lösung ein, oder ein Teil bleibt ungelöst, dann aber scheidet sich aus der Lösung beim Kochen Zink ins spiefsigen Kristallen als dithiokarbaminsaures Zink aus.

Uran. Debus gibt schon an, dafs salpetersaures Uran durch dithiokarbaminsaures Ammon blutrot gefärbt wird, ohne dafs Fällung eintritt. Das letztere gilt indes nur, wenn die Mischung kalt gehalten blieb. Erwärmt man nämlich zum Sieden, so tritt zunächst Trübung ein und das Uran scheidet sich dann als grauschwarzer Niederschlag aus. Das Filtrat von dem Niederschlage ist nahezu farblos mit einem schwachen Stich ins gelbliche. War die Uranlösung mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich beim Kochen ebenfalls der grauschwarze Niederschlag aus; war aber eine salzsaure Lösung angewendet, so blieb die Uranlösung beim Kochen unverändert abgesehen davon, dafs sich Schwefel ausschied. Die rote Farbe der mit dithiokarbaminsaurem Ammon versetzten Uranlösung verschwindet auf Zusatz von kohlensaurem Ammon, und es entsteht eine klare gelbe Lösung; versetzt man daher eine Uranlösung zunächst mit kohlensaurem Ammon im Überschufs, so wird die Flüssigkeit auf Zusatz von Ammondithiokarbaminat nicht blutrot gefärbt. Beim vorsichtigen Erwärmen dieser Mischung tritt keine Trübung ein.

Ein Rückblick auf die Resultate der Einwirkung des dithiokarbaminsauren Ammoniaks auf die Lösungen der Salze der Elemente der vierten Gruppe zeigt, dafs das Gefälltwerden des Zinks aus essigsaurer Lösung und das Nichtgefälltwerden des Mangans aus essigsaurer Flüssigkeit vielleicht zu einer Trennung des Mangans vom Zink führen kann. Die dieserhalb angestellten Versuche zeigten, dafs auch bei Gegenwart kleiner Mengen Mangan neben Zink der Zinkniederschlag bei einmaligem Fällen manganhaltig ist. Durch die Behandlung des

---

[1] Debus, *Annal. d. Ch.* 73. 26.
[2] *Annal. d. Ch.* 73. 26.

Zinkniederschlags mit Salpetersäure und Mennige liefs sich das Mangan stets auffinden.

Einwirkung des dithiokarbaminsauren Ammons auf die Elemente der fünften Gruppe: Quecksilber, Blei, Silber, Wismut, Kupfer und Cadmium.

Einige der auf die Elemente der fünften Gruppe bezüglichen Reaktionen wurden bereits von Debus ausgeführt und die hierbei entstehenden Niederschläge beschrieben. Es sind die Reaktionen des dithiokarbaminsauren Ammoniaks auf Quecksilbersalz, Kupfer- und Bleisalze. Die Niederschläge, welche erhalten werden, sind weifs bis gelb, und werden z. Tl. schon bald nach dem Fällen dunkler gefärbt, z. Tl. ist der gebildete Niederschlag beständig, wie dieses bei dem Kupfer angegeben wurde. Schneller als beim Sichselbstüberlassen der Niederschläge tritt die Zersetzung ein beim Kochen mit Wasser, fast momentan aber auf Zusatz von Natronlauge in der Kälte. Bei Quecksilber, Kupfer und Cadmium kommt aufserdem noch das Verhalten des dithiokarbaminsauren Ammoniaks gegenüber einer mit Cyankalium im Überschufs versetzten Lösung in Betracht.

Quecksilber. Der aus Quecksilberchlorid in neutraler oder mit Salzsäure angesäuerter Lösung mit dithiokarbaminsaurem Ammoniak weifse käsige Niederschlag, welcher wie oben angegeben, sich leicht zersetzt, ist löslich in Salpetersäure. Kocht man den Niederschlag mit mäfsig konzentrierter Salzsäure, so geht ein geringer Teil ebenfalls in Lösung. Versetzt man die Quecksilberchloridlösung zuerst mit Cyankalium im Überschufs, so tritt durch dithiokarbaminsaures Ammoniak kein Niederschlag ein. Cyanquecksilberlösung wird aber durch dithiokarbaminsaures Ammoniak gefällt. Aus Quecksilberoxydulnitrat erhält man einen schwarzen metallisch glänzenden Niederschlag. Debus nimmt an, dafs der aus Quecksilberchlorid gefällte weife Niederschlag vielleicht quecksilberchlorürhaltig ist.

Blei. Der gelbweifse Niederschlag, welcher aus Bleiacetat mit dem Ammoniaksalz erhalten wird, wird beim Trocknen rötlich (Debus) und zersetzt sich beim Kochen sowie beim Behandeln mit Ammoniak und Natronlauge. Beim Behandeln mit Ammoniak wird der Niederschlag zunächst rötlich, dann geht die Farbe durch braun in schwarz über. Der weifse Niederschlag ist löslich in Salpetersäure in der Wärme; reichlich ist derselbe auch löslich in mäfsig konzentrierter Salzsäure.

Silber. Der gelbweifse Niederschlag geht fast unmittelbar nach dem Fällen in dunkel über, wenn das salpetersaure Silber im Überschufs vorhanden ist. Setzt man aber umgekehrt zur Lösung des dithiokarbaminsauren Ammoniaks etwas salpetersaures Silber, oder setzt man sofort zur Silberlösung dithiokarbaminsaures Ammoniak im Überschufs, so ist der gelbweifse Niederschlag ziemlich beständig, wird aber durch Behandeln mit Ammoniak oder Natronlauge rasch verändert.

Er ist löslich in Salpetersäure. Aus einer mit Cyankalium im Überschufs versetzten Silberlösung entsteht durch dithiokarbaminsaures Ammoniak kein Niederschlag.

Wismut. Die Wismutchloridlösung wird durch das Ammondithiokarbaminat orangegelb gefärbt. Kocht man den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, so wird der Niederschlag zum Teil gelöst. Bezüglich des Verhaltens gegen Natronlauge und Ammoniak gilt das bei den andern Metallen Erwähnte.

Kupfer. Auch bei diesem Niederschlage, welcher früher (vergl. Kupferbestimmung) beschrieben wurde, tritt durch Behandlung mit Ammoniak oder Natronlauge Zersetzung ein. Eine mit Cyankalium im Überschufs versetzte Kupferlösung wird durch dithiokarbaminsaures Ammoniak nicht gefällt. Durch Kochen mit etwas konzentrierter Salzsäure wird dithiokarbaminsaures Kupfer in kleinen Mengen gelöst.

Cadmium. Der durch dithiokarbaminsaures Ammon bewirkte Niederschlag ist weifs, beim Kochen mit Salzsäure beträchtlich löslich. Langsam beim Kochen für sich, schnell beim Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge, wird der Niederschlag zersetzt. In einer mit Cyankalium im Überschufs versetzten Cadmiumlösung entsteht durch das Ammoniaksalz kein Niederschlag.

Vergleicht man die aus den erwähnten Metallsalzlösungen entstehenden Niederschläge bezüglich ihrer Löslichkeit in Salzsäure mit den durch Schwefelwasserstoff entstehenden, so findet man Ähnliches. Die geringe Löslichkeit des Kupferniederschlags in Salzsäure und die grofse Löslichkeit des Bleiniederschlags sind in beiden Fällen gleich. Das Verhalten der Cyandoppelsalze gegen dithiokarbaminsaures Ammoniak ist indes abweichend von dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Die Cyandoppelsalze des Quecksilbers, Kupfers und Cadmiums werden nämlich durch dithiokarbaminsaures Ammoniak nicht gefällt. Die auch zur qantitativen Trennung des Kupfers vom Cadmium verwertete Fällbarkeit des letztern aus dem Cyandoppelsalze mit Hilfe von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon läfst sich bei Anwendung von dithiokarbaminsaurem Ammoniak dann aber beobachten, wenn man nach dem Zusatz des Ammoniaksalzes eine hinreichende Menge Salmiakgeist zufügt und gelinde erwärmt. Das Cadmium scheidet sich als gelber Niederschlag aus, während das Kupfer gelöst bleibt. Bei der Trennung des Kupfers vom Quecksilber ist Natronlauge vorzuziehen, denn die Zersetzung des Quecksilberdoppelcyanids durch Ammondithiokarbaminat und Ammoniak geht zu langsam vor sich. Aus dem Filtrate vom Schwefelcadmium oder Schwefelquecksilber wird durch Salzsäure das Kupfer als dithiokarbaminsaures Kupfer ausgeschieden.

Einwirkung des dithiokarbaminsauren Ammoniaks auf die Lösungen der Oxyde der sechsten Gruppe: Arsen, Antimon und Zinn.

Die Reaktionen mit arseniger Säure, Antimonchlorid und Zinnchlorid sind schon von Debus ausgeführt und kurz beschrieben worden.

Arsen. Nach Debus gibt arsenige Säure mit Ammonsulfokarbaminat einen weifsen Niederschlag. Es gilt dieses aber für gewisse Umstände. Vermischt man arsenige Säure in wässeriger Lösung mit sulfokarbaminsaurem Ammon, so entsteht zunächst kein Niederschlag; nach einiger Zeit aber trübt sich die Flüssigkeit und ein gelber Niederschlag, welcher wahrscheinlich Schwefelarsen ist, scheidet sich aus. Beim Kochen der klaren Flüssigkeit tritt diese Ausscheidung sofort ein. Der gelbe Niederschlag ist löslich in Ammoniak und kohlensaurem Ammon. Anders ist das Verhalten, wenn Säure zugegen ist. Auf Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zur Mischung der erwähnten wässerigen Lösungen tritt sofort ein weifser käsiger Niederschlag auf. Sammelt man denselben auf einem Filter, so wird das Filtrat nicht mehr durch Schwefelwasserstoff gefällt; der gut ausgewaschene Niederschlag zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und unter Bildung wahrscheinlich von Schwefelarsen; freie Rhodanwasserstoffsäure war hierbei nicht zu erkennen (in Spuren?); der weifse Niederschlag löst sich in Ammoniak, kohlensaurem Ammon und in Natronlauge. Beim Kochen mit Natronlauge wird kein Ammoniak frei; aus der alkalischen Flüssigkeit wird in der Kälte die weifse Verbindung anscheinend unverändert durch Salzsäure ausgeschieden. Setzt man, nachdem der weifse Niederschlag mit Wasser gekocht war, Natronlauge hinzu und kocht wieder, so entwickelt sich Ammoniak, säuert man dann an und kocht, so entweichen Dämpfe von Rhodanwasserstoffsäure. Aus diesen Reaktionen geht hervor, dafs in der Verbindung kein Ammoniak und keine Rhodanwasserstoffsäure enthalten ist, dafs dieselben sich aber bilden beim Erhitzen mit Wasser. Diese selben Reaktionen sowie die Entwickelung von Kohlensäure neben Schwefelwasserstoff zeigt auch die freie Dithiokarbaminsäure. Von dieser eigentümlichen Zersetzung findet sich in der Litteratur nichts erwähnt.

Arsensäure wird durch dithiokarbaminsaures Ammoniak in saurer Lösung gefällt. Der Niederschlag ist weifs, mit einem Stich ins graue. Er ist in Ammoniak, Ammonkarbonat und Natronlauge löslich und wird beim Kochen mit Wasser in derselben Weise zersetzt, wie der Niederschlag aus arseniger Säure.

Antimon. Aus Antimonchlorürlösung wird durch dithiokarbminsaures Ammon ein gelblichweifser Niederschlag gefällt, welcher in Natronlauge und auch in Ammoniak beim Erwärmen löslich ist. Aus den kalten Lösungen wird auf Zusatz von Salzsäure der gelblichweifse Niederschlag anscheinend unverändert ausgeschieden. Beim Erhitzen mit Wasser zeigen sich dieselben Erscheinungen wie mit den Niederschlägen aus arseniger und Arsensäure. Antimonpentachlorid verhält sich gegen dithiokarbaminsaures Ammon ähnlich. Der Niederschlag ist gelblichweifs, käsig, löslich in Natronlauge und Ammoniak und wird beim Kochen zersetzt. Die Zersetzungsprodukte sind auch hier Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, etwas (Spuren) Rhodanwasserstoffsäure, Schwefelantimon und Rhodanammon.

Zinn. Eine mit Salzsäure angesäuerte Zinnchlorürlösung gibt

mit dithiokarbaminsaurem Ammoniak einen gelben etwas orangefarbenen Niederschlag, welcher in Natronlauge löslich und aus dieser Lösung auf Zusatz von Salzsäure anscheinend unverändert ausgeschieden wird. Auch in Ammoniak ist der Niederschlag löslich, alsbald aber färbt sich die Lösung dunkel und trübt sich wahrscheinlich durch Ausscheiden von braunem Schwefelzinn. Kocht man den gelben Niederschlag mit Wasser, so entweicht Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und im Filtrat vom Unlöslichen läſst sich mit Natronlauge Ammoniak, nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid Rhodanwasserstoff nachweisen.

Zinnchlorid wird durch dithiokarbaminsaures Ammoniak gelb gefällt. Der Niederschlag ist frisch gefällt löslich in Ammoniak und in Natronlauge. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich derselbe unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Die erwähnten Reaktionen zeigen, daſs die Einwirkung des dithiokarbaminsauren Ammoniaks auf die verschiedenen Sauerstoffverbindungen von Arsen, Antimon und Zinn sich vollkommen gleicht. Jedesmal entstehen weiſse oder mehr oder minder gelbe Verbindungen, welche frisch gefällt in Ammoniak und Natronlauge löslich sind. Die getrockneten Niederschläge zeigen abweichendes Verhalten, da beim Trocknen und mitunter sogar beim Auswaschen der Niederschläge Zersetzung eintritt. So bleibt beim Auflösen der Verbindungen der Arsensäure und arsenigen Säure in Ammoniak stets mehr oder minder Schwefel zurück. Die Arsensäure wird dabei zu arseniger Säure reduziert. Die Unbeständigkeit der Verbindungen ergibt sich auch aus folgenden quantitativen Bestimmungen:

I. Sb_2O_5 - Verbindung
Gefunden: Sb:
29,98 p. z. 29,97 p. z.

II. Sb_2O_3 - Verbindung
Gefunden: Sb:
68,19 p. z. 75,81 p. z.

III. SnO_2 - Verbindung
Gefunden: Sn:
25,18 p. z. 25,22 p. z.

Während die erste und dritte Verbindung zu gut übereinstimmenden Resultaten führte, zeigte die zweite Verbindung zu groſse Abweichung in dem Antimongehalt. Sämtliche analysierten Verbindungen waren nach dem Fällen und Auswaschen zuerst auf Thonplatten getrocknet worden und dann in Exsikkatoren über Schwefelsäure. Anscheinend waren die Verbindungen vollkommen trocken, als sie verwendet wurden Die Bestimmung selbst wurde in der Weise ausgeführt, daſs die abgewogene Substanz mit verdünnter, nachher mit konzentrierter und dann mit rauchender Salpetersäure in einem Porzellantiegel oxydiert und in üblicher Weise weiter behandelt wurde. Die für die Antimonpentoxydverbindung gefundenen Werte stimmen sehr gut überein mit den aus einer Verbindung von der Formel $Sb_2O_55CS_3NH_3$ abgeleiteten,

einer Verbindung, in welcher glatt die Bedingung zur Bildung eines Moleküls Sb_2S_5 gegeben ist. Ob die Verbindung wirklich diese Formel besitzt, bleibt aber unentschieden. Die für die Antimontrioxydverbindung sowie für die Zinnoxydverbindung gefundenen Werte stimmen mit den aus Verbindungen von der eben angeführten Antimonverbindung analogen Konstitution durchaus nicht überein. An der getrockneten Verbindung liefs sich mitunter auch mit blofsem Auge das Vorhandensein zweier Substanzen erkennen, die verschieden gefärbt waren.

Beim Kochen der Sulfokarbaminatniederschläge der sechsten Gruppe mit Wasser treten dieselben Zersetzungsprodukte auf: Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Manchmal war im Dampf beim Kochen mit Wasser deutlich Rhodanwasserstoffsäure nachzuweisen, niemals aber Ammoniak. Auch beim Kochen mit Natronlauge trat nie Ammoniak auf. War aber der Niederschlag mit Wasser gekocht und schliefslich mit Natronlauge, so entwickelte sich Ammoniak; wurde an Stelle von Natronlauge oder nach dem Kochen mit Natronlauge verdünnte Schwefelsäure zugegeben, so war im Dampf deutlich Rhodanwasserstoffsäure nachzuweisen. Wie bei der Verbindung der arsenigen Säure schon erwähnt, verhält sich die freie Dithiokarbaminsäure auch so.

Die Fällbarkeit des Arsens durch dithiokarbaminsaures Ammoniak scheint mir in andrer Hinsicht noch erwähnenswert. Zahlreich sind die Angaben über die Bereitung arsenfreien Schwefelwasserstoffs. Würden nähere Untersuchungen zeigen, dafs sich mit Vorteil das dithiokarbaminsaure Ammon bei der toxikologischen Analyse verwenden läfst, so wäre die weitere Frage nach der Bereitung arsenfreien Schwefelwasserstoffs als überflüssig zu betrachten. Schwefelkohlenstoff und Ammoniak dürfte aber leicht arsenfrei im Handel zu beziehen sein.

Darmstadt. JOSEPH KLEIN.

Berichte über Versammlungen u. s. w.

60. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.

Chemische Sektion.

Die chemische Sektion der diesjährigen Naturforscherversammlung war die am zahlreichsten besuchte. Nur ein Blick auf das umfangreiche Programm der einzelnen Tagessitzungen zeigte die Namen: WINKLER, WISLICENUS, TOLLENS, VOLLHARD etc. etc.

Als 1. Vortrag der 1. allgemeinen Sitzung war derjenige von Prof. J. WISLICENUS, Leipzig, **Über die Entwickelung der Lehre von der Isomerie der chemischen Verbindungen** angekündigt. In einer mehr populären als wissenschaftlichen Art zeigte Redner die stetige Entwickelung der heutigen atomistischen Molekulartheorie. Er zeigt uns, wie noch zur BERZELIUS-Zeit das Hauptziel der chemischen Wissenschaft die gesetzmäfsige Ableitung der Eigenschaften aller chemischen Verbindungen von der Art und Zahl der in ihnen enthaltenen

Elementaratome war, trotzdem bereits WÖHLER und LIEBIG durch ihre bahnbrechenden Arbeiten bewiesen, dafs die Natur chemischer Verbindungen durch die chemische Konstitution bedingt sei; wie dann KOLBE und FRANKLAND den planmäfsigen synthetischen Aufbau der organischen Verbindungen begannen, inmitten dem wir uns heute noch befinden; wie endlich die Lehre von der Kombination der Verbindungen, die sogenannte Strukturchemie, sich entwickelte und immer mehr festen Boden fafste. Mit Zuhilfenahme von Modellen erklärt Redner die Zusammenlagerung der Atome zu Gruppen und den Aufbau der komplizierten Verbindungen aus diesen Gruppen. Zum Schlusse entwickelt Redner seine sinnreiche Theorie[1] zur Erklärung der Konstitution der komplizierten inneren Verbindungen.

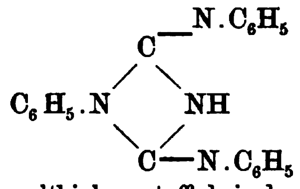
In der nächsten Sektionssitzung führte Hr. FRIEDERICH LUX, Ludwigshafen, seine von ihm konstruierte **Gaswage** zur automatischen und kontinuierlichen Bestimmung des spezifischen Gewichts von Gasen[2] vor. Sie bezweckt auf rein automatischer Weise das spezifische Gewicht nach dem Prinzip der einfachen Wage zu lösen. Der auf einem Ständer ruhende Wagebalken trägt auf der einen Seite eine Glaskugel, auf der andren einen Zeiger mit verschiebbarem Gegengewicht, der sich längs einer Skala bewegt. Sowohl das Ein- und Ausströmen der Gase, als auch das Durchströmen derselben wird durch zwei Röhrchen bedingt, welche an dem Zentralkörper des Wagebalkens rechtwinkelig zur Schwingungsebene desselben angebracht sind. LUX bestimmt mit diesem Apparate, wo er statt des Zeigers eine zweite Glaskugel gibt, auch die quantitative Zusammensetzung solcher Gasgemenge, deren einzelne Bestandteile durch Absorption zu entfernen sind. Das zu untersuchende Gas durchströmt zuerst die eine Kugel, geht durch das Absorptionsgefäfs in die zweite Glaskugel. Aus der Differenz, welche an einer Bogenskala abgelesen wird, bestimmt man die Quantität der einzelnen Bestandteile. Redner will mit seinem von ihm benannten Gasanalysator nicht nur die Kohlensäure in den Saturationsgasen der Zucker- und Sodaindustrie, die Kohlensäure in Heiz- und Hochofengasen bestimmen, sondern glaubt auch minimetrische Bestimmungen, wie diejenigen des Wasserdampfes der Luft etc., auszuführen.

Herr CLEMENS WINKLER, Freiberg, teilt seine weiteren **Untersuchungen über das Germanium** mit. Besonders gibt er weitere Belege für die Vierwertigkeit des Elements und Nachbarstellung zum Silicium. Schliefslich teilt Redner mit, dafs die Verwaltung der Freiberger Hüttenwerke einen germaniumhaltigen Niederschlag zum Selbstkostenpreis abgibt.

Herr RATHKE, Marburg, gibt dann seine Versuche über **organische Di- und Tricyanverbindungen** bekannt. Wird der Verbindung, welche durch Vereinigung von Phenylsenföl mit Diphenylamin erhalten wird und als dreifach phenylierter Guanylthioharnstoff NH

[1] *Chem. Centr.-Bl.* 1887. pag. 1006.
[2] *Rep. anal. Chem.* 1887. No. 9.

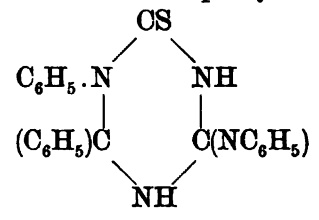
$(C_6H_5).CS.NH.C(NC_6H_5).NH(C_6H_5)$ **anzusehen ist, Schwefelwasserstoff entzogen (Behandeln der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd), so** hinterbleibt Triphenyldikarbimid,



geradeso, wie der Guanylthioharnstoff bei der Schwefelwasserstoffentziehung Dicyandiamid gibt. Dieses Triphenyldikarbimid ist gelblich gefärbt, leicht lösich in Alkohol, Äther, Chloroform etc. und läſst sich aus Alkohol mit 1 Molek. Kristallalkohol erhalten. Erhitzt man Diphenylguanidin, so bekommt man dieselbe Base. Redners Hauptzweck war nun, dieses Triphenyldikarbimid mit dem Dicyandiamid zu vergleichen, wobei er zu dem Schlusse kommt, daſs die Formel für letzte Verbindung

```
      C—NH
     /  \
   NH    NH
     \  /
      C—NH
```

falsch sei, da das Triphenyldikarbimid keine Additionen mit Wasser, Ammoniak, Sulfocyansäure etc. gibt, wie das Dicyandiamid sehr leicht solche zu Guanylharnstoff, Biguanid beziehungsweise Thiammelin gibt. Nur im Entstehungszustand gibt der Rest $C_6H_5N.C.NH.C(NC_6H_5).NC_6H_5$ mit Sulfocyansäure Triphenylthiammelin, mit Ammoniak Triphenylbiguanid $NH_2.C(NC_6H_5).NH.C(NC_6H_5).NHC_6H_5$, ebenfalls Additionen. Letzteres schmilzt bei 137° C. Durch Einführung von Imid anstatt Schwefel in das Triphenylthiammelin



stellte Redner ein Triphenylamin dar,

```
            C(NH)
           /     \
          N       NH
          |       |
   (C6H5N)C       C(NC6H5)
           \     /
             NH
```

welches bei 221° schmilzt, schwer löslich in Alkohol ist und beim Erhitzen mit Salzsäure die Monophenylcyanursäure gibt.

```
            CO
          /    \
    C6H5N        NH
        |        |
        CO      CO
          \    /
            NH
```

Nachdem Herr SEELIG, Dresden, über **das Verhalten des Toluols gegen Brom** sprach, berichtete Hr. C. WINDISCH, Berlin, über **die mathematische Relation zwischen dem Siedepunkt und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen.** In sehr scharfsinniger Weise leitete Redner die einzelnen Beziehungen ab, die im kurzem Auszuge nicht wiedergegeben werden können.

Herr Prof. B. TOLLENS, Göttingen, referiert über die **Natur und Konstitution der Kohlenhydrate** welche Arbeit er mit O. SOHST, STONE und GANS ausführte. Die kristallisierte Zuckersäure (Zuckerlaktonsäure) erhält TOLLENS in guter Ausbeute (18—20 p. z.) bei Behandlung von 1 Tl. Stärke mit 6 Tln. Salpetersäure, sp. Gew. 1,15 im Wasserbade bei 70° C., welches Gemisch zum Sirup eingedampft, mit gleichem Teil Wasser verdünnt, hierauf mit kohlensaurem Kalium neutralisiert und mit Essigsäure versetzt wird. Das sich ausscheidende saure zuckersaure Kalium wird in das Silbersalz (Silbernitrat mit etwas Ammoniak) übergeführt und daraus mit Salzsäure die Zuckersäure als einbasische Laktonsäure ($C_6H_8O_7$) erhalten, welche in wässeriger Lösung rechts dreht (α) D $22^1/_2$°. Im Rohr mit Salzsäure auf 150° erhitzt gibt das saure zuckersaure Kalium Dehydroschleimsäure, Brenzschleimsäure und Diphenylenoxyd.

Der zweite Teil des Vortrages umfaßt die Studien zur Unterscheidung von Kohlenhydraten. Arabinose gibt beim Erhitzen mit Salzsäure keine Lävalinsäure, verhält sich also anders als die übrigen Kohlenhydrate. Mit Schwefelsäure gekocht, zerfällt sie in Wasser und Furfurol, während die andren Kohlenhydrate, wie Destrose, Lävulose, Galaktose etc., nur so geringe Mengen Furfurol geben, wie SCHIFF aus allen andern Kohlenhydraten erhalten hat. Um Dextrose in Kohlenhydraten nachzuweisen, benutzt TOLLENS die Bildung derselben von Zuckersäure mit Salpetersäure.

(Fortsetzung folgt.)

M. RIPPER.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Photographielack nach F. ALPERS-LINTORF.

Sandarak	2	Teile
Mastix	2	„
Kampfer	1	„
Alkohol abs.	12	„

Kopallack nach F. ALPERS-LINTORF.

Wasserfr.	Westind. Kopal	6,0	Teile
„	Äther	1,0	„
„	Rekt. Terpentinöl	4,0	„
„	Alkohol 98 p. z.	6,0	„

(*Ph. Ztg.* **32.** 494.) HUGO BORNTRÄGER.

Rauchgase verschiedener Kesselfeuerungen enthielten nach A. GOLISCH beim selben Brennmaterial

bei einem glattwandigen Kessel	12, 0 p. z.	Kohlensäure
„ „ Wellblech- „	13,25 p. z.	„
„ „ Paucksch- „	12,80 p. z.	„

(*Dampf.* **4.** 565—566.) HUGO BORNTRÄGER.

Zur Prüfung des Chloroforms auf fremde anorganische und organische Körper empfiehlt J. LEVY, Heidelberg, den Vorschlag von A. JOLLES (*Pharm. Ztg.* No. 60) zu acceptieren, dahingehend, dasselbe mit einer Lösung von reinem mangansauren Kali zu versetzen, wodurch im Falle einer Verunreinigung sofort Mangansuperoxyd ausgeschieden wird, besonders bei Gegenwart von Alkohol, Schwefelwasserstoff und Schwefliger Säure. (*Ph. Ztg.* **32.** 509—510.) HUGO BORNTRÄGER.

Ferrum lacticum wird am sichersten folgendermafsen auf Verunreinigungen, wie Dextrin, Stärke, Milchzucker, Gummi etc., geprüft. Man invertiert mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze ca. 10 Minuten lang, übersättigt mit Natronlauge, filtriert das Eisen ab und prüft mit Fehlingscher Lösung auf etwa gebildeten Traubenzucker. (*Pharm. Ztg.* **32.** 516.) HUGO BORNTRÄGER.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von J. F. **Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 44. VII. Jahrgang. 6. November 1887.

Berichte über Versammlungen u. s. w.

60. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.

Chemische Sektion.

(Fortsetzung.)

Herr Bernhard Kosmann, Breslau, **Über den Wassergehalt der Mineralien und unorganischen Salze.** Um die Molekularstellung des Wassers zu ermitteln mufs man drei Fragen stellen: 1. Welche Kräfte bedingen die Aufnahme und Bindung des Wassers? 2. Welche Struktur haben die wasserhaltigen Verbindungen, und wie ist demnach ihre Formel zu schreiben? 3. Welches ist der Vorgang der Hydratisation? Die erste Frage wird durch die thermochemischen Verhältnisse der Bindungs- und Lösungswärme beantwortet. Da die Austreibung des Wassers dieselben Wärmemengen erfordert als bei der Bindung entwickelt wurde, so ist die Unterscheidung von Hydrat- und chemischem Wasser null und nichtig. Gleichzeitig mit der Hydratisation geht eine molekulare Umsetzung vor sich. Die Hydratbasen von Kalium, Natrium etc., Thonerde geben die Bildung von isomeren Verbindungen zum Ausdruck. Nachdem Redner seine Theorie auf die Sauerstoffsäuren ausdehnt, zeigt er, wie die Hydratisation die Entstehung der Mineralien, z. B. der Feldspate, Kalkspate etc., durch die Formel allein richtig erklärt.

Weitere Vorträge wurden gehalten von Prof. R. Anschütz, Bonn, über **die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure.** Redner ergänzt seine Abhandlungen, die seinerzeit in *Liebigs Annalen.* **269.** 161 erschienen, durch neue Versuche, die mit Gildemeister, Reuter und Benedix gemacht wurden. Nach Prof. Anschützs Untersuchungen kommen folgende Formeln für die beiden Säuren:

$$\begin{matrix} CHCOOH \\ | \\ CHCOOH \end{matrix} \text{ für Fumarsäure und } \begin{matrix} CH\,.\,C{<}^{OH}_{OH} \\ | \qquad\quad {>}O \\ CH.CO \end{matrix} \text{ für Maleïnsäure}$$

im Gegenzatze zu Prof. J. WISLICENUS, welcher für obige Säuren die VAN'T HOFFschen geometrischen Formeln zu Grunde legt und zwar:

$$\begin{array}{l} HC.COOH \\ \quad | \\ HOOC.CH \end{array} \text{ für Fumarsäure und } \begin{array}{l} H.C.COOH \\ \quad | \\ H.C.COOH \end{array} \text{ für Maleïnsäure.}$$

Begründet wird Redners Ansicht durch folgende Thatsachen:

1. Aus Trichlorphenomalsäure erhält er die bei 86° schmelzende Acetyltrichlorphenomalsäure mit ähnlichen Eigenschaften, wie die Acetyllävulinsäure, wodurch die γ-Oxylactonformel der Trichlorphenomalsäure mehr begründet erscheint.
2. fand Reder, daſs die Mesaconsäure als Mesaconanilsäure zu bezeichnen und als ein Abkömmling der Citronanilsäure aufzufassen ist, da das Maleïnanil beim Behandeln mit Alkalien in Anilsäure, bei weiterer Einwirkung in Fumarsäure übergeht, daher als Fumaranilsäure aufzufassen ist; ebenso wie das Citraconanil mit Alkalien die Citraconanilsäure, bei weiterer Einwirkung die Mesaconsäure gibt.

Hieran knüpfte Redner einige Betrachtungen über die beiden Diphenylbernsteinsäuren und gibt bekannt, daſs beide mit Acetylchlorid das gleiche bei 115,5° schmelzende Anhydrid geben. Zum Schlusse verteidigt Redner seine Formeln für Fumar- und Maleïnsäure gegenüber denjenigen von WISLICENUS sen., was zu einer lebhaften Diskussion zwischen den beiden Professoren führt. Im Laufe derselben klärt Prof. J. WISLICENUS den Übergang der Acetylendikarbonsäure in Dibromfumarsäure auf, als einzige Thatsache, die scheinbar seiner Theorie über die räumliche Lagerung der Elementar-Atome[1] in organischen Molekülen widerspricht. Redner fand, daſs der Vorgang bei der Einwirkung von Brom auf Acetylendikarbonsäure bei Gegenwart von Wasser ein sehr komplizierter ist. Es entsteht nämlich viel Bromwasserstoffsäure, welche die Ursache ist, daſs nicht Dibrommaleïnsäure, sondern Dibromfumarsäure entsteht. Wird die Wirkung der Bromwasserstoffsäure aufgehoben oder erschwert, indem die Acetylendikargonsäure anstatt in wenig Wasser im 20—30fachen Gewicht Wasser belöst wird, so entsteht vorwiegend Dibrommaleïnsäure.

Herr ARNOLD REISSERT sprach über die **Kondensationsprodukte von β-Anilidosäuren.** Referent erhielt aus der Anilidobrenzweinsäure, $CH_3.(C_6H_5.NH)C(COOH).CH_2.COOH$, durch Erhitzen auf 160—170°C. das isomere Anhydrid der p-Ketotetrahydrochinaldin-α-karbonsäure, das beim Erwärmen mit Natronlauge das Salz der Säure lieferte.

$$\begin{array}{ccc} & NH & \\ C_6H_4 & & C<^{CH_3}_{COOH} \\ & & | \\ & & CH_2 \\ & CO & \end{array}$$

[1] *Chem. Centr.-Bl.* 1887. pag. 1006.

Letztere bildet durch Oxydation mit Kaliumpermanganat neben der γ-Ketotetrahydrochinaldin-α-karbonsäure und Oxanilsäure die Säure

$$\begin{array}{ccc} & NH & \\ C_6H_4 & & COH.COOH \\ & & CH_2 \\ & CO & \end{array}$$

welche, über den Schmelzpunkt erhitzt, Wasser und Kohlensäure abgibt und das p-Ketodihydrochinolin liefert, das beim Destillieren mit Zinkstaub Chinolin bildet.

Dieses γ-Ketochinolin erhält Redner ebenfalls beim Erhitzen über 200—210° von β-Anilidoakrylsäure, $C_6H_5NH.CH:CH.COOH$, welche durch Kochen von Anilidomaleïnsäureanilid und -anil mit Natronlauge erhalten wurde.

Dr. H. Erdmann, Halle. **Zur Konstitution der disubstituierten Naphtaline.** Redner stellte drei neue Chlornaphtole dar und zwar, wie er bezeichnet, das 4—8, 3—8, 2—8 Chlornaphtol nach dem Schema:

$$\begin{array}{cccc} & 4 & 5 & \\ 3 & & & 6 \\ 2 & & & 7 \\ & 1 & 8 & \end{array}$$

Dieselben geben neben andern Reaktionen, wie mit Eisenchlorid, Chlorkalk, Zucker, besonders mit Diazonaphtalinsulfosäure, sowie mit Chinochlorimiden prachtvolle Färbungen.

Durch Destillation obiger Chlornaphtole mit Phosphorpentachlorid stellte er nun drei Dichlornaphtole dar, die mit denen von Clève und Atterberg angegebenen übereinstimmten. Aus weiteren Versuchen kommt Redner zu dem Schlusse, daſs die Naphtalindisulfosäure verschieden von der Naphtionsäure und verschieden von der Clèveschen Säure ist.

Prof. J. Volhard, Halle, referierte **über schweflige Säure und die Jodometrie.** Bei Einwirkung einer gesättigten wässerigen Schwefeldioxydlösung auf Jodwasserstoffsäure wird kein Jod ausgeschieden, sondern unter Bildung von Schwefelsäure geht das Jod in Jodwasserstoff über. Redner hebt die unvollständige Oxydation der schwefligen Säure in verdünnten Lösungen dadurch auf, daſs er die nicht allzu konzentrierte Lösung der schwefligen Säure in die Lösung gieſst. Wendet man diese Modifikation bei der Methode von Bunsen an, so wird diese das genaueste jodometrische Verfahren.

Prof. W. KELBE, Karlsruhe, besprach die **Gewinnung von Reten aus Harzölen.** Das Reten, $C_{18}H_{18}$, von BAMBERGER und HOOKER als Methylpropylphenanthren bezeichnet, wurde durch Erhitzen von Harzöl mit Schwefel erhalten, solange bis kein Schwefelwasserstoff entweicht. Aus dem erstarrtem Destillat läfst sich reichlich das Reten gewinnen.

Prof. Dr. CONRAD, Aschaffenburg, machte **Mitteilungen über γ-Oxychinolinderivate.** Die Natriumverbindung des γ-Oxychinolins

```
        CH      N
      /    \  / | \
   HC       C   |   C-CH3
   |        |   |   |
   HC       C   |   CH
      \    /  \ | /
        CH      C
                |
                OH
```

gibt mit Säurechloriden Ester und mit Diazoverbindungen Farbstoffe. Ferner gelang es aus Acetessigester, Toluidin, Xylidin, Cumidin, Anisidin u. a. m. Oxychinolinverbindungen darzustellen.

Dr. DOEBNER, Halle, berichtete über **eine allgemeine Methode der Synthese von α-Alkylcinchoninsäuren und α-Alkylchinolinen.** Wird Brenztraubensäure mit einem Aldehyd und Anilin in alkoholischer Lösung längere Zeit bei 100° digeriert, so entsteht α-Alkylcinchoninsäure und Hydroprodukte. Redner erhielt so α-Furfuryl, α-Äthyl-, α-Isopropyl und α-Isobutylcinchoninsäure. Diese Säuren mit Natronkalk erhitzt, zerfallen in Kohlensäure und α-Alkylchinoline

$$C_5H_4<\begin{matrix}N=CR\\C=CH\end{matrix}$$

Ebenso erhielt Redner, wenn er statt in alkoholischer Lösung in ätherischer Lösung arbeitete, neutrale kristallisierbare Verbindungen.

M. RIPPER.

Sektion für Hygiene.

Da die in der Sektion für Hygiene am 20. 21. und 23. September abgehaltenen Vorträge naturgemäfs sehr verschiedenartigen Gebieten angehörten, so sollen nur diejenigen hier einer kurzen Besprechung unterzogen werden, die vorwiegend chemisches oder bakteriologisches Interesse boten.

Vortrag des Herrn Dr. GERLACH-Biebrich. **Über Peptone und die sogen. Peptone des Handels.** S. Repertorium No. 41.

In der sich hieran anknüpfenden Diskussion vertrat Herr Prof. Dr. PÖHL, St. Petersburg, die Ansicht, daſs ein allen Anforderungen in physiologisch- chemischer Beziehung entsprechendes Pepton als Handelsware nicht denkbar sei.

Er versteht unter Pepton das im höchsten Stadium der Quellung befindliche Eiweiſs, dem die Eigenschaft zukommt, sich unter geeigneten Bedingungen in Eiweiſs wieder zurück verwandeln zu lassen, wie es die Untersuchungen von EICHWALD und PÖHL sowohl, als auch die von HOFMEISTER und HENNINGER dargethan haben.

Während ein solches Pepton einen sehr günstigen Nährboden für Mikroorganismen darstelle, besitzen die Peptone des Handels infolge der antiseptischen Beimengungen, die dieselben nach seiner Ansicht enthalten, eine weitaus gröſsere Widerstandsfähigkeit in dieser Richtung. Er halte diese weder für billige noch für zweckmäſsige Ernährungsmittel.

Vortrag des Herrn Dr. BOCKHART-Wiesbaden. **Über eine neue Art der Zubereitung von Fleisch als fester Nährboden für Mikroorganismen.**

Der Vortragende berichtete über die Ergebnisse seiner im SCHMITT-schen Laboratorium zu Wiesbaden, Abteilung des Herrn Dr. A. PFEIFFER, angestellten Versuche, Fleisch als festen Nährboden für Mikrooganismen zu verwenden, und bezeichnete die Resultate derselben als vorzügliche. Er verfährt dabei in der Weise, daſs er ein von Sehnen etc, befreites Stück Fleisch von mäſsiger Gröſse circa 5 Minuten in siedendes Wasser bringt, hierauf das Fleisch in tafelförmige Scheiben von ungefähr 5 cm Länge, 2,5 cm Breite und 1 cm Dicke schneidet und diese Streifen wiederum 3 Minuten lang der Einwirkung siedenden Wassers aussetzt. Dieselben sind alsdann zum Impfen fertig.

Die Verwendung von Fleisch als fester Nährboden für Mikroorganismen biete vor der der Kartoffel, wie sie bisher üblich, in vieler Beziehung entschiedene Vorteile. So entwickeln sich die Bakterien auf Fleisch einerseits zu weitaus üppigeren Kolonien, als dies auf irgend einem andern Nährboden der Fall ist, anderseits zeigen die auf Fleisch gezüchteten Bakterien Wachstums- und Entwickelungsformen, wie sie auf andern Nährboden nicht in die Erscheinung treten. Das Verfahren eigne sich deshalb besonders für Demonstrationszwecke. Auſserdem empfehle sich die Verwendung von Fleisch in hervorragendem Maſse zum Studium der Produkte des Stoffwechsels der Mikroorganismen; so zeige sich beispielsweise auf Fleischkulturen die Bildung von Tyrosinkristallen bei einigen Bakterienarten. Das ganze Verfahren empfehle sich auch aus dem Grunde, weil eine Verunreinigung der Fleischkulturen eher seltener als bei der bisher befolgten Methode eintrete.

Hierauf demonstrierte der Redner eine Anzahl, nach diesem Verfahren gezüchteter Bakterienkolonien (Typhus, Cholera, Fluorescens, Protigiosus, Favus, rosa Hefe, Staphylokokkus etc.) und führte näher aus, daſs er bis jetzt im stande gewesen sei 30 Arten von Bakterien auf diese Weise zu üppigem Gedeihen zu bringen.

Vortrag des Herrn Prof. Dr. Pöhl, St. Petersburg. **Die chemischen Eigenschaften des Wassers und die Beziehungen derselben zur Lebensthätigkeit der Mikroorganismen.**

Der Vortragende faſst, im Gegensatz zur herrschenden Ansicht, die Lebensthätigkeit der Mikroorganismen als im direkten Zusammenhang mit dem chemischen Charakter des Wassers stehend auf und gelangt zu diesem Resultat

1. Aus der quantitativ verlaufenden Vermehrung der Wasserbakterien in Wässern von verschiedener chemischer Zusammensetzung bei Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen ohne Berücksichtigung der Bakterienarten.
2. Aus dem qualitativ und quantitativ verschiedenen Vermehrungsgang der Bakterien bei Verimpfung sterilisierter Wässer verschiedenen chemischen Charakters mit gleichen Mengen derselben Bakterien.
3. Aus dem Zusammenfallen bestimmter chemischer Momente mit einem bestimmten Charakter des Vermehrungsvorganges. So nimmt mit steigendem Gehalt eines Wassers an doppeltkohlensauren Erden die Lebensthätigkeit der Mikroorganismen in demselben stetig ab, und umgekehrt begünstigt ein steigender Gehalt eines Wassers an leicht oxydierbaren Substanzen dieselbe in entsprechender Weise.

Der Vortrag des Herrn Apotheker Wollmar, Dresden, **Über rationelle Desinfektion von Abortsanlagen mit humoristischem Beigeschmack** läſst sich in einem kurzen Referat schwer erschöpfen.

Vortrag des Herrn Kreisphysikus Dr. A. Pfeiffer, Wiesbaden. **Über die Unzulässigkeit der Klärung städtischer Abwässer mit Hilfe chemischer Fällung der suspendierten organischen Bestandteile.**

Nach kurzer Schilderung der Einrichtung und Wirkungsweise der Kläranlagen mit chemischen Beimischungen betont Redner, daſs man bei der Beurteilung der Leistungen dieser Anstalten bisher viel zu wenig Gewicht auf die nach der Klärung verbleibenden gelösten organischen Bestandteile und den Rest von Bakterien gelegt habe. Bei der Unmöglichkeit, die gelösten organischen Bestandteile aus den Abwässern zu entfernen, werde den noch vorhandenen und neu hinzukommenden Bakterien eine Fülle von Nährmaterial geboten, so daſs dieselben sich in kurzer Zeit wieder zur ursprünglichen Zahl vermehren, ein dauernder Erfolg werde also durch die chemische Klärung nicht erzielt.

Ein weiterer der allgemeinen und zwangsweisen Einführung der Kläranlagen mit chemischen Beimengungen entgegenstehender Punkt sei der, daſs die sich in nicht zu bewältigenden Mengen ansammelnden Schlammmassen eines groſsen Teils ihres Düngerwertes beraubt würden und durch die chemischen Zusätze eine Beschaffenheit erhielten, die sie zur allgemeinen ökonomischen Verwendung unbrauchbar machten. Hierdurch könne der an sich schon hohe Betriebsaufwand nicht im geringsten durch Verwertung der Rückstände erleichtert werden, und so erwachsen den Städten unerschwingliche Ausgaben.

Redner wendet sich alsdann hauptsächlich gegen die zwangsweise Auflage der Errichtung von Kläranlagen, als nutzlos und ungerechtfertigt, und fordert zu weiteren Versuchen auf, ohne chemische Beimengungen eine Befreiung der Abwässer von den suspendierten Stoffen anzustreben, und befürwortet überall, wo es irgend thunlich sei, deren Einleitung in ungereinigtem Zustand in die Flüsse.

Herr Prof. Dr. Petersson, Stockholm, demonstrierte einen **tragbaren Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft.** Der Apparat gestattet, ohne jede Temperatur- oder Druckkorrektion in 3 bis 4 Minuten den Kohlensäuregehalt der Luft bis auf 0,01 Volumprozent genau zu ermitteln. Mehrere an Ort und Stelle vorgenommene Versuche bestätigten vollauf die Angaben des Redners.

Röse.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Vergleichende Empfindlichkeit einiger qualitativer Reagenzien, von J. S. C. Wells. Vf. stellte die Versuche lediglich an, um den Studierenden einen Anhaltspunkt über die Empfindlichkeit der Reagenzien zu geben. Die Reaktionen wurden daher in gewöhnlichen Reagensgläsern ausgeführt. Die Dauer der Einwirkung war fünf Minuten. Kolumne I gibt die Verdünnung an, wo die einzelnen Teilchen des Niederschlags nicht mehr zu erkennen waren und sich als Wolke oder Färbung sichtbar machte. Kolumne II zeigt die äufserste Grenze, wo überhaupt nicht irgend welche sichtbare Reaktion eintrat.

Silber.

Reagens	I. Teile der Substanz	I. Teile Wasser	II. Teile der Substanz	II. Teile Wasser
NH_4Cl	1	20,000	1	250,000
HCl	1	20,000	1	250,000
KBr	1	20,000	1	200,000
KJ	1	5,000[1]	1	200,000
H_2S	1	5,000	1	800,000
$K_2Cr_2O_7$	1	3,000	1	3,000

Quecksilberoxydul.

Reagens	I. Teile der Substanz	I. Teile Wasser	II. Teile der Substanz	II. Teile Wasser
NH_4Cl	1	25,000	1	200,000
HCl	1	25,000	1	200,000
H_2S	1	5,000	1	1,000,000
NH_4OH	1	25,000	1	25,000
$SnCl_2$	1	50,000	1	200,000
$K_2Cr_2O_7$	1	20,000	1	100,000

[1] Erst nach einigen Minuten sichtbar.

Quecksilberoxyd.

Reagens	I. Teile der Substanz	I. Teile Wasser	II. Teile der Substanz	II. Teile Wasser
H_2S	1	2,000	1	1,000,000
NH_4OH	1	4,000	1	4,000
$SnCl_2$	—	50,000	1	200,000
Cu	—	10,000[1]		

Blei.

Reagens	I. Teile der Substanz	I. Teile Wasser	II. Teile der Substanz	II. Teile Wasser
HCl	1	500	1	500
NH_4Cl	1	600	1	600
H_2S	1	20,000	1	1,000,000
H_2S in KOH-Lösung	—	—	1	1,000,000
H_2SO_4	1	10,000	1	20,000
$K_2Cr_2O_7$	1	10,000	1	100,000

Wismut.

Reagens	I. Teile der Substanz	I. Teile Wasser	II. Teile der Substanz	II. Teile Wasser
H_2S	1	13,000	1	1,000,000
NH_4OH	1	10,000	1	12,000
H_2O_2	1	10,000	1	90,000
K_2SnO_2	1	40,000	1	90,000

Kupfer.

Reagens	I. Teile der Substanz	I. Teile Wasser	II. Teile der Substanz	II. Teile Wasser
H_2S	1	2,000	1	1,000,000
NH_4OH	—	—	1	80,000
K_4FeCy_6	1	2,000	1	1,000,000

Cadmium.

Reagens	I. Teile der Substanz	I. Teile Wasser	II. Teile der Substanz	II. Teile Wasser
H_2S	1	4,000	1	200,000
H_2S+HCl	1	20,000	1	200,000
K_4FeCy_6	—	—	1	4,000

(*The Analyst.* **13.** No. 137.) M. Ripper.

---

[1] In Lösungen von 1—100,000 nach 4 Stunden zu sehen.
[2] Die Reaktion ist mit $Bi(NO_3)_3$ gemacht bei Anwesenheit von NH_4Cl.

Über den Gehalt des Senföls an Schwefelkohlenstoff berichtet Dr. Dragendorf, Dorpat (*N. V.* v. 20/9. 1887), daſs er in allen Präparaten mehrere Prozente Schwefelkohlenstoff gefunden habe, welcher sich durch Einwirkung von saurem schwefelsaurem Kali auf Senföl bilde.

Anilin geht nach demselben Autor in den Harn in Form der Leukoverbindung eines Farbstoffes über.

Den Kohlensäuregehalt der Luft gibt derselbe Autor in der Gegend von Dorpat mit 2,66 p. z. an, womit eine Verminderung des Kohlensäuregehaltes in der Luft konstatiert wird. (*Pharm. Ztg.* **32.** 542—543.)
Hugo Borntråger.

Vanillin wurde in einer Menge von 1,5 g pro Hektoliter in käuflichem Weingeist von Salzer, Worms, gefunden. (*N. V.* v. 21/9. 1887. *Pharm. Ztg.* **32.** 543.)
Hugo Borntråger.

Zur Kenntnis des Somniferins und der sogenannten verankerten Alkaloide. E. Bombelon in Bad Neuenahr berichtet, daſs das Somniferin, ein neuer Morphinäther, sich von dem Morphin besonders durch seine Reaktion mit Chlorkalk unterscheide. Somniferin zu einer Chlorkalklösung gesetzt, färbt dieselbe schön smaragdgrün, dann gelb, und hält sich das Gelbe der Flüssigkeit tagelang. Morphin hingegen färbt grünlichgelb, dann aber wird die Flüssigkeit in kurzer Zeit völlig farblos. Somniferin reduziert Jodsäure zu Jod und gibt mit Eisenchlorid in der Hitze eine gelbe, in der Kälte eine dunkelgrüne Flüssigkeit, welche im Gegensatze zum Morphin beständige Färbung behält. Am Schlusse der Mitteilung erwähnt der Verfasser, daſs es ihm gelungen ist, sogenannte verankerte Alkaloide, als Morphin-Eserin, Morphin-Tropin, Chinin-Tropin, darzustellen, welche ein ganz andres Verhalten als die einzelnen Alkaloide zeigen. So zeigt das Morphin-Eserin den chemischen Charakter des Morphins und den physiologischen des Eserins, indem es ins Auge geträufelt wie dieses die Pupille erweitert, jedoch schmerzlos, während Eserin dabei starke Schmerzen verursacht. Ferner bleibt die Lösung von Morphin-Eserin phtalic. unverändert im Gegensatze zu gelöstem Eserin salicylic., welches sich bald rot färbt. (*Pharm. Ztg.* **32.** 522.)
Hugo Borntråger.

Salicylsäure nachzuweisen empfiehlt Ince die mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeiten zu destillieren und das Destillat mit Eisenchlorid zu prüfen. (*Pharm. Ztg.* **32.** 534.)
Hugo Borntråger.

Nach Dr. Siebold eignet sich als **Reagens auf Kupfer, Alaun und Zinn** das fermentierte, dunkle Kampescheholz mehr als das helle, da die Farbenreaktion stärker eintritt. (*Pharm. Ztg.* **32.** 535.)
Hugo Borntråger.

Gehalt eines käuflichen, reinen Wismutoxyjodid. Bernhard Fischer fand in einem reinen, bei 100° C. getrocknetem Präparate statt

der theoretischen Menge (66,96 p. z.) 67,21 p. z. Wismutoxyd (Bi_2O_3). (*Ph. Ztg*. **32**. 503—504.) Hugo Borntráger.

Bismuthum subnitricum auf Chloride zu prüfen löse man dasselbe nach einer Mitteilung der *Pharm. Ztg.* in überschüssiger Salpetersäure, füge 5 Tropfen Silberlösung hinzu und im Falle einer Trübung noch etwas Salpetersäure; bei Gegenwart von Chloriden tritt alsdann eine Trübung ein. Hugo Borntráger.

Ein Schutzmittel für Rohgufs gegen Frost setzt sich zusammen aus:

2 Tln. Sägespäne,
5 „ Sand
2 „ Zement
2 „ gebr. Kalk (*Dampf*. **4**. 586.)

Hugo Borntráger.

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Zur Frage der Fleischwurstuntersuchungen, von H. Hager. Der Verfasser sucht in dieser Abhandlung das zeitweise leichtfertige Untersuchungsverfahren junger Chemiker zu kritisieren. (*Ph. Ztg*. **32**. 502—503.) Hugo Borntráger.

Pfefferpulver war nach den Untersuchungen von Dr. H. Unger, Würzburg, mit Blattrudimenten, Grassamen, Baumrinde und besonders mit dem Endosperm der Paradieskörner gefälscht. Mikroskopisch läfst sich letztere Fälschung schwer nachweisen, chemisch indessen mit konz. Schwefelsäure, wodurch eine starke Rotfärbung eintritt. (*Pharm. Ztg*. **32**. 517.) Hugo Borntráger.

3. Gesundheitspflege.

Versuche über die physiologischen Wirkungen des Nickelacetats mit Rücksicht auf den Gebrauch dieses Metalls für Küchengeräte, von Dr. P. F. van Hamel Roos (Amsterdam). Die oberste Sanitätsbehörde in Österreich hat formell avisiert, den Gebrauch der Küchengeräte aus Nickel als gesundheitsschädlich zu verbieten, während in keinem der andern Staaten ein solches Verbot existiert. Vor einigen Jahren hat Prof. Schulz eine Arbeit über seine physiologischen Experimente mit Nickelsalzen veröffentlicht, welche Verfasser wiederholt vollständig bestätigte. Ein gesunder Hund, 4856 g schwer, empfing in 34 Tagen eine Menge von zusammen 16,926 g Nickelacetat, welche 5,642 g metallischem Nickel entsprachen, d. h. also täglich etwa 0,166 g metallischen Nickels, welche mit der aus Fleisch, Kartoffeln, und Brot bestehenden Nahrung gemischt wurden. Die Nahrung wurde mit Begierde aufgenommen; das Tier blieb vollkommen munter und gesund.

Das Gewicht des Hundes hatte nach der Versuchsperiode um 330 g zugenommen. Die Autopsie zeigte keinerlei pathologische Veränderungen im Organismus des Tieres. Leber und Nieren enthielten nicht bestimmbare Mengen von Nickel. Verfasser hält demnach — ohne endgültige Schlüsse aus den bis jetzt existierenden Untersuchungen ziehen zu wollen — das Verbot der Haushaltungsgeräte aus Nickel (dieselben bestehen meist aus Nickelacetat) für nicht gerechtfertigt. (*Revue internationale scientifique et populaire des falsifications des denrées alimentaires*. 1887. 1.) GERLACH.

5. Bakteriologisches.

Zur Kenntnis des Cholerarots, von J. JADASSOHN. Im Anschluſs an die Entdeckung von PÖHL, daſs Kulturen von Choleraspirillen durch Mineralsäuren rot gefärbt werden, sucht Verfasser der Frage näher zu treten, ob die genannte Reaktion sich als diagnostisches Hilfsmittel der Cholera verwerten läſst. Eine Cholerareinkultur in Agar-Agarboden geimpft zeigt bei reichlichem Zusatz von HCl häufig schon nach 6 stündigem, stets nach 8—10 stündigem Aufenthalt im Brutraum eine schöne Rotfärbung; dieselbe tritt schon in der ersten Minute auf der obersten Schicht auf und hat im Verlauf etwa einer Stunde dem ganzen Nährboden das Aussehen einer Himbeergeléemasse gegeben. Die ungefärbte Substanz, aus welcher sich durch Säurezusatz die rote Masse bildet, nennt Verfasser „Cholerarotchromogen." Kurze Zeit nach der Impfung geben auch Agar-Agarstückchen, welche weit entfernt vom Wachstumsherde der Bakterien sich befinden, eine ebenso starke Reaktion mit HCl, wie die Teile in nächster Umgebung derselben. Daraus läſst sich schlieſsen, daſs die Choleraspirillen einen Stoff produzieren, der sich von der Oberfläche schnell nach der Tiefe bewegt und der entweder selbst das Cholerarotchromogen ist, oder der einen im Nährboden sich befindlichen Stoff in der Weise umsetzt, daſs letzterer die Reaktion mit Mineralsäuren gibt. An den Bakterien selbst hängt der Stoff jedenfalls nicht, wie dieselben ihrerseits auch die Reaktion nicht geben. Die Reaktion tritt auch ein bei nicht Pepton enthaltenden Nährboden; sie gelang bei Kulturen in Albumen von Hühnereiern, in Hydroceleflüssigkeit, in Blutserum, wenn auch etwas schwächer, wie bei Gegenwart von Pepton. In sterilisierter Milch, in welcher die Kommabacillen sehr gut wachsen, tritt die Reaktion nicht ein, ebensowenig bei Kulturen in Zuckerlösungen, Stärkelösungen oder Mehlbrei. Nach diesem kann das Cholerachromogenrot nur aus Albuminaten und Peptonen erzeugt werden. Eine synthetische Bildung des Cholerachromogenrots hat Verfasser nicht konstatieren können. Eine Bedingung für das Auftreten des Cholerarotes ist die reichliche Zufuhr von Sauerstoff. Übergieſst man das Agar-Agar sogleich nach der Impfung mit sterilisiertem Öl, so kann selbst nach mehrwöchentlichem ziemlich lebhaften Wachstum der Kultur die Reaktion nicht beobachtet werden. Wurde das Öl aber nach einiger Zeit abgegossen und so

dem Sauerstoff Zutritt gewährt, so trat schon nach kurzer Zeit Rotfärbung bei Säurezusatz auf. Es hängt das Auftreten der Reaktionen ferner ab von der Reinheit der Kulturen. Impft man aus dem Darminhalt eines mit Cholera infizierten Meerschweinchens, so tritt die Reaktion wohl nach 12 Stunden, nicht mehr aber nach 2 Tagen ein. Die Frage, ob nicht noch andre Bakterienarten die Rotfärbung ihres Nährbodens bei Behandeln mit Mineralsäuren auftreten lassen, beantwortet Verfasser dahin, daſs 19 von ihm untersuchte Bakterien dieselbe nicht gaben, während sich gegen Säure sehr ähnlich folgende 5 Bakterienarten verhalten: die FINKLER-PRIORschen, die MILLERschen und die DENEKEschen Spirillen, der Bacillus pyogenes foetidus (PASSET) und der Bacillus Neapolitanus (EMMERICH). Alle diese Mikroorganismen bewirken die Reaktion nach verhältnismäſsig kurzer Zeit (18—20h) mit Salpetersäure; die Salzsäure bringt erst nach Tagen, wenn überhaupt, eine sehr geringe Färbung hervor; die Schwefelsäure steht bezüglich ihrer Wirkung hinter der Salpetersäure zurück, versagt sogar öfters vollständig. Die Reaktion trat bei den 5 letztgenannten Bakterienarten immer später ein, wie bei den Cholerakulturen von Cholerabakterien. Am ähnlichsten unter ihnen sind die FINKLER-PRIORschen, die MILLERschen und DENEKEschen Spirillen, alles Formen, welche den Cholerabakterien auch morphologisch am nächsten stehen. — Bezüglich der chemischen Natur des Cholerarots hat BRIEGER festgestellt, daſs es ein Indolderivat ist. Mit diesem Nachweis stimmt die Thatsache überein, daſs Cholerarot nur da entsteht, wo Peptone resp. Albuminate in den Kulturen sich befinden; bekanntlich ist das Indol ein Zersetzungsprodukt des Eiweiſs. Neutralisiert man eine schön gefärbte Kultur, so tritt augenblicklich Entfärbung ein. Die chromogene Substanz läſst sich durch Chloroform, Äther, Benzol und besonders Schwefelkohlenstoff extrahieren.[1] Entzündet man solchen Schwefelkohlenstoff, so bleibt nach seiner Verbrennung in der Schale ein roter Belag zurück, vielleicht durch geringe Mengen von Schwefelsäure, die bei der Verbrennung nicht ganz reinen Schwefelkohlenstoffes entstehen. Ähnlich so verhalten sich auch die FINKLER-PRIORschen, MILLERschen Spirillen etc. etc. — Ob die reiswasserähnlichen Cholerastühle direkt die Reaktion geben, ist noch nicht entschieden.

Seine über das Cholerarot gesammelten Erfahrungen zieht Verfasser in folgenden Sätzen kurz zusammen: 1. Reinkulturen von Cholerabacillen in peptonhaltigen Nährlösungen geben nach kurzer Zeit mit Salzsäure eine Rotfärbung, welche bisher bei keiner andren Bakterienart gefunden worden ist. 2. Dieselbe Färbung tritt auch bei Zusatz von Salpetersäure und Schwefelsäure auf; doch ist diese Reaktion weniger charakteristisch, weil besonders die Salpetersäurewirkung — wenn auch nach etwas längerer Wachstumsdauer — auch bei Kulturen der Spirillen von FINKLER-PRIOR, DENEKE, MILLER, der Neapler Bacillen und das Bacillus pyogenes foetidus auftritt. 3. Die Ursache der Cholerarotreaktion ist ein in den Kulturen aus Peptonen oder

---

[1] Was sich durch Färbung der Lösungsmittel nach Zusatz von Säuren nachweisen läſst.

Albumen — nur bei reichlicher Sauerstoffzufuhr — gebildeter Körper, der nach BRIEGERS Untersuchungen ein Indolderivat ist. 4. Verunreinigte Kulturen von Choleraspirillen geben meist nur die Salpetersäurereaktion. (*Bresl. ärztl. Zeitschr.* 1887. No. 16 und 17).

GERLACH.

8. Pharmazie.

Saccharin-Pastillen setzen sich nach BERNHARD FISCHER zusammen aus:

Saccharini .... 3,0 Teile
Natrii carbon sicci .... 2,0 „
Manniti ....50,0 „

Eine Pastille wiegt demnach 0,5 g. (*Ph. Ztg.* **32.** 504.)

HUGO BORNTRÄGER.

Zygademus Nuttallii, in den Rocky-Mountains unter dem Namen „Hogs patato" oder „Death camost" vorkommend, ist nach *Amer. Druggist.* Aug. p. 141 als eine dem Veratrin ähnliche Alkaloidpflanze erkannt. Physiologische Wirkung — Erbrechung, Schlafsucht und Pupillenerweiterung.

HUGO BORNTRÄGER.

Zusammensetzung eines Haarwuchsmittels nach Prof. J. LESLEE FOLEY:

Acidi Carbolici .... 2,0 Teile
Tinct. nuc. vomic .... 7,5 „
„ Chinae .... 30,0 „
„ Cantharid. gtt. 2
Aq. Coloniensis
Ol. Cocois aa q. s. ....120,0 „ (*Ph. Ztg.* **32.** 494.)

HUGO BORNTRÄGER.

Prüfung der Cortex Coto. GEHE & Cie., Dresden, prüfen mittels Salpetersäure und bestimmen zur Taxierung des Wertes das Cotoin resp. Para-Cotoin. (*Ph. Ztg.* **32.** 494.)

HUGO BORNTRÄGER.

Zwei ungiftige Strychnos-Spezies, in Hongkong vorkommend, nämlich Strychnos paniculata und Strychnos angustifolia Bentham, sind frei von Strychnin und Brucin befunden worden. (*Pharm. Journ. and Transact.* p. 174.)

HUGO BORNTRÄGER.

In dem Lignum Aloës von Mexiko sind nach HOLMES (*Pharm. Journ. and Transact.* Aug. 13. p. 132) 7—12 p. z. eines dem Terebinthenhydratähnlichen, bei 190° C. siedenden ätherischen Öles enthalten. Dasselbe ist sauerstoffhaltig und entspricht der Formel $2(C_{10}H_8)5H_2O$, wird mit konz. H_2SO_4 rotbraun und riecht nach Bergamottöl. (Bericht der *Pharm. Ztg.* **32.** 533—534.)

HUGO BORNTRÄGER.

Zur Bestimmung des Emetins in Ipecacuanha empfiehlt RANSOM nach FLÜCKIGER mit Chloroform auszuziehen unter Ammoniakzusatz,

das Emetin alsdann mit verd. Schwefelsäure aufzunehmen und mit MAYERschem Reagens zu titrieren. Die Wurzel enthält im Durchschnitt 1,66 p. z. Emetin.

HUGO BORNTRÄGER.

Kokain zu reinigen rät WILLIAMS dasselbe mit Salzsäure in Kokainhydrochlorat zu verwandeln, dann das trockene Salz in wenig absolutem wasserfreien Alkohol zu lösen, die Lösung nach Filtrierung mit der sechsfachen Menge wasserfreiem Äther zu versetzen und zu schütteln. Die Verunreinigungen gehen in Lösung, das salzsaure Kokain indessen fällt kristallinisch aus.

HUGO BORNTRÄGER.

Kubeben sind nach KIRBY (*Pharm. Journ.* Vol. XV. 653) und HOLMES meistens gefälscht und zwar mit einer Frucht des Piper crassipes, welche mikroskopisch leicht von den echten Kubeben erkannt werden kann.

Verdünnte wässerige salpetrige Säure hält sich nach ATKINSON bei einem geringen Zusatz von Glycerin recht gut, während sie sonst in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser zerfällt.

Nitrite sind nach demselben Autor meistens nitrathaltig, besonders Amylnitrit etc.

Als ein neues Karbolprodukt wird Neosot angeführt, welches, aus einer bituminösen Kohle gewonnen, dem aus Holz gewonnenen Kreosot sehr ähnlich ist.

18 Handelsprodukte von Kakaobutter hatten nach MILLARD ein spez. Gew. von 0,8748 bis 0,9752 und einen Schmelzpunktzwisch en 30,5 und 34° C.

Reine Kakaobutter mufs sich in 2 Teilen Äther bei 17° C. lösen, und mufs die Lösung bei 0° C. klar bleiben.

Künstliches und natürliches Kodein sind nach DOTT & STOCKMANN identisch.

HUGO BORNTRÄGER.

Hamburger Thee wird nach einer Mitteilung der *Pharm. Ztg.* am besten gemischt aus:

200,0 Fol. Sennae
50,0 Sem. Coriandr. contus.
100,0 Manna
8,0 Weinsäure.

HUGO BORNTRÄGER.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von J. F. **Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 45. VII. Jahrgang. 13. November 1887.

Vereinsnachrichten.

Entsprechend dem Beschlusse der letzten Generalversammlung berufe ich mit Zustimmung des Vorstandes die von mir am 4. September d. J. auf unbestimmte Zeit verschobene heurige ordentliche Generalversammlung auf Sonntag den 27. November a. c. nach Frankfurt a/M.

Tagesordnung.

1. Bericht des Vorsitzenden über den Stand der Vereinsangelegenheiten und Erledigung der durch die Satzungen vorgeschriebenen Mafsnahmen.
2. Beschlufsfassung über Anträge des Vorstandes bezw. innerer und äufserer Reform des Vereins, entsprechend den, in dem an die sämtlichen Vereinsmitglieder gesandten Rundschreiben des Vorsitzenden vom 1. November d. J. niedergelegten Ansichten.

Nähere Angaben über Stunde und Raum für die Versammlung behalte ich mir vor.

Wiesbaden, den 6. November 1887.

Der Vorsitzende
Schmitt.

Zum Eintritt in den Verein haben sich gemeldet:

Herr Dr. Hugo Schulz, Handelschemiker in Magdeburg.
„ „ Hempel, „ „ „
„ „ Süssenguth, „ „ „
„ „ Müller, „ „ „
„ „ Spiegelberg, „ „ „
„ „ E. Brochius, „ „ „
„ „ Fahlberg, Chemiker und Fabrikbesitzer, Salbke-Westerhüsen bei Magdeburg.

Herr Dr. PAUL BREDT, Chemiker und Fabrikbesitzer, Barmen.
„ „ EWALD SAUER, Chemiker und Inhaber der Fabrik chem. Apparate etc. MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W., Wilhelmstraße 50.
„ „ von KNORRE, Privatdozent an der techn. Hochschule zu Berlin-Charlottenburg.
„ „ R. WEBER, Professor an der techn. Hochschule zu Berlin-Charlottenburg.
„ „ RUDORFF, Professor an der techn. Hochschule zu Berlin-Charlottenburg.
„ „ G. LOEWENBERG, Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Salzufer 14.
„ „ HEINRICH RÖSSLER, Direktor der deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt, Frankfurt a/M.
„ „ WALTER, Fabrikbesitzer Pagnoli bei Neapel.

Zur Vereinsreform.

Am 1. d. Mts. habe ich mit Zustimmung des Vorstandes folgendes Rundschreiben als eingeschriebene Drucksache zu Händen aller in Europa wohnenden Vereinsmitglieder gelangen lassen:

Sehr geehrter Herr!

Als mir im September durch den Draht die Kunde von dem plötzlichen Ableben unseres bisherigen Geschäftsführers, des Herrn Dr. SKALWEIT, zuging, mußte ich mir sagen, daß wir unter den obwaltenden Verhältnissen die von mir für die allernächsten Tage und noch dazu zufällig an dem Sterbeorte anberaumte Generalversammlung nicht gut würden abhalten können. Einerseits zog ich hierbei die Seite menschlicher Empfindung, namentlich derjenigen Vereinsmitglieder in Betracht, welche dem Verstorbenen nahe gestanden hatten, anderseits mußte ich mir sagen, daß uns möglicherweise das zur geschäftlichen Behandlung unsrer Tagesordnung notwendige Material von seiten der behördlichen Hinterlassenschafts-Verwaltung vorerst vorenthalten werden könnte. Trotzdem entschloß ich mich zur Verschiebung des Termines der Generalversammlung und zwar auf unbestimmte Zeit erst dann, als ich mich der Zustimmung des gesamten Vorstandes vergewissert hatte.

Der mündliche Gedankenaustausch mit den Vorstandsmitgliedern und denjenigen Herren vom Vereine, welche der Einladung folgend, zum Begräbnisse des Verstorbenen erschienen waren, endigte mit der übereinstimmenden Auffassung, daß es wohl am besten wäre, die heurige Generalversammlung entweder ganz ausfallen zu lassen oder aber in Rücksicht auf die Fülle des durch die Naturforscher-Versammlung

und andere kurz vorher stattgehabte Kongresse gebotenen wissenschaftlichen Materials auf die Erledigung rein geschäftlicher Angelegenheiten zu beschränken. Das in Vorbereitung begriffene und fertiggestellte Material für einen gröſseren Kongreſs, wie der in Hannover beabsichtigte zu werden versprach, möge, soweit dies thunlich, aufgespart und in erweiterter Form im Frühling kommenden Jahres zur Verwertung gelangen. Die dringlich gewordenen Vereins-Angelegenheiten, wie Besetzung der Geschäftsführer- und Redakteur-Stelle, fanden zunächst dadurch ihre Erledigung, daſs ich mich in Übereinstimmung mit dem Vorstande des Vereins und dem Verleger des Vereinsblattes auch zur Übernahme der einschlägigen Arbeiten bis zur definitiven Neugestaltung der Verhältnisse bereit erklärte.

Schon vor diesen Ereignissen war, und zwar wiederholt, von verschiedenen Vereinsmitgliedern der schon früher aufgetauchte Wunsch geäuſsert worden, den Verein seiner thatsächlichen Zusammensetzung nach so zu gestalten, daſs derselbe sich auch nach auſsen hin nicht nur als eine Vereinigung der sog. öffentlichen Chemiker, sondern als ein Verband von Vertretern der gesamten angewandten Chemie charakterisiere. Mannigfache hier nicht definierbare Hindernisse, namentlich solche, welche durch bestehende Verträge geschaffen oder durch persönliche Verhältnisse bedingt waren, standen der Erörterung und Ausführung dieses Projektes im Wege. Während der Vorbereitungen zu der beabsichtigten Generalversammlung, in welche persönlich einzugreifen ich mir erlaubt hatte, hatte ich Dank des allenthalben gefundenen Entgegenkommens und der gewordenen Zusagen zur Teilnahme an den Verhandlungen aus den Kreisen der chemischen Groſs-, Hütten- und Bergwerks-Industrie die Überzeugung gewonnen, daſs die Bestrebungen des Vereins, den Verhandlungen der Generalversammlung einen mehr kongreſsartigen Charakter für angewandte Chemie zu geben, allgemeinen Anklang fanden. Was bis dahin noch niemals der Fall war, das konnte geschehen, indem auf einen Besuch von mehr als 100 Herren gerechnet werden konnte. War sonach der Todesfall des Geschäftsführers angesichts der in Aussicht stehenden erfolgreichen Verhandlungen deshalb doppelt bedauerlich, so kann doch nicht verschwiegen werden, daſs die im Werden begriffene Neugestaltung der bisherigen Verhältnisse, die weil menschlich, der Natur und Eigenart des langjährigen Geschäftsführers angepaſst waren, durch das Hinscheiden Skalweits eine Änderung, und zwar weil hierdurch das Verhältnis zum Verleger des Vereinsblattes gelöst worden, in einem für die Neugestaltung nicht ungünstigen Sinne eintrat. — Herr Maass, Inhaber der Firma Leopold Voss zu Hamburg, der Verleger des Vereinsorganes, erklärte sich denn auch sofort bereit, an eine Neugestaltung der Verhältnisse und zwar derart heranzutreten, daſs das Repert. für analytische Chemie nach und nach eine erweiterte Form erhalten und so in nicht zu ferner Zeit thatsächlich im Charakter einer „wirklichen Zeitschrift für angewandte Chemie“ erscheinen sollte. — Auch die finanzielle Seite sollte in einem für den Verein günstigen Sinne geregelt werden; positive Vorschläge wurden indessen vorbehalten. — Bald nach meiner Rückkehr fand ich eine

Mitteilung der Firma JULIUS SPRINGER in Berlin vor, worin auch diese sich erbot, und zwar unter Zusage besserer Bedingungen und einer Reihe von Zugeständnissen, den Verlag der Vereinszeitschrift zu übernehmen. Wiederholte mündliche Verhandlungen, einzeln mit jedem der Herren Verleger bei mir in Wiesbaden geführt, unterstützt durch eine von mir nach Berlin und Hamburg behufs endgültiger Rücksprache unternommenen Reise haben in dem Wettbewerb zum vorläufigen Abschlusse eines Vertrages mit der Firma SPRINGER geführt, derart, dafs mit dem 1. Januar 1888 das Repert. für analytische Chemie mit der von Herrn Dr. FERD. FISCHER herausgegebenen Zeitschrift für die chemische Industrie vereinigt und diese so erweiterte Zeitschrift als Vereinsorgan im Verlage von Herrn SPRINGER erscheinen soll, und zwar unter Bedingungen, welche materiell für den Verein so vorteilhaft sind, dafs die Firma LEOPOLD VOSS Ähnliches oder mehr nicht glaubte bewilligen zu können. Sie sind kurz folgende: Der Verleger liefert die neue Zeitschrift dem Vereine für jedes seiner Mitglieder zu Mk. 7,50 postfrei sofort nach dem Erscheinen, er bezahlt den Redakteur, alle Originalabhandlungen und Referate selbst, und zwar per Bogen mit Mk. 130.— an die Vereinsmitglieder und räumt dem Vereine kostenlose Aufnahme seiner Bekanntmachungen, Berichte etc. an erster Stelle ein; aufserdem gewährt er jedem Autor 25—50 Separatabdrücke seiner Abhandlungen und unterstützt die Vereinszwecke (Preisaufgaben etc.) jährlich noch mit mindestens Mk. 300.— Schliefslich liefert er von jedem Exemplar der Zeitschrift, das die Auflage von 1000 überschritten hat, noch Mk. 2.50 an die Vereinskasse ab und zahlt zur Ablösung des Verhältnisses mit Voss Mk. 3000.— baar. — Aufserdem erklärt er sich zur Titeländerung bereit, wenn der Verein sich zu einer „Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie“ erweitern sollte. — Um dieses vorteilhafte Angebot bezw. diese vorläufigen Abmachungen zu verstehen, mufs berücksichtigt werden, dafs zwar der Verleger bisher den Redakteur bezahlte (jedoch nur so, dafs er diesen Beruf wie ein Nebenamt ausüben konnte), nicht aber die Honorare für die Arbeiten, welche in der Zeitschrift veröffentlicht wurden. Originalien und Referate zahlte die Vereinskasse. Separatabdrücke für die Autoren wurden nur gegen besondere Zahlung aus der Vereinskasse und von dem Vereine an die Autoren nur gegen Abzug am Honorar, das, den beschränkten Mitteln entsprechend, auch nur verhältnismäfsig niedrig, mit Mk. 50.— per Bogen, bemessen werden konnte. — Alles in allem konnte bei den beschränkten Mitteln und der eigentümlichen Rechtslage zwischen Verein, Verleger und Redaktion die Entwickelung des Vereinsblattes nicht eine solche sein, wie man sie allerwärts in Vereinskreisen gerne gesehen hätte. Ins praktische übersetzt, ergibt sich aus der geplanten Neugestaltung des Vereinsblattes für jeden einzelnen Autor, der Vereinsmitglied ist, gröfserer Gewinn, sowohl in materieller, als auch in wissenschaftlicher Hinsicht. Das letztere um desswillen, weil die Zeitschrift für die chemische Industrie als sehr reichhaltiges, vorzüglich ausgestattetes und trefflich redigiertes Organ bereits jetzt schon sehr verbreitet ist und in der erweiterten Form als Vereinsorgan eine solche Verbreitung finden wird, wie sie für einen Autor auf dem Gebiete der

angewandten Chemie gröfser kaum gedacht werden kann. Der Verein aber macht bei einem solchen Verhältnisse an Stelle des zuletzt in Aussicht gestandenen Defizits nach seiner bisherigen Mitgliederzahl, nach Abzug entsprechender Unkosten, im Minimum jährlich ein Plus von Mk. 2000. —

Meine Behauptung, dafs der Verein sich materiell hierdurch vorzüglich stelle, dürfte damit wohl belegt sein. Aber auch bezüglich seiner Ergänzung und der hierdurch bedingten vermehrten Thätigkeit und seines Einflusses auf die Gestaltung der Verhältnisse, welche Fragen aus dem Gebiete der angewandten Chemie berühren, dürfte die Veränderung in der Vereinszeitschrift nicht ohne günstige Wirkung bleiben, weil bekanntermafsen nicht zum geringsten, oft auch nur das Interesse des Einzelnen für das Allgemeine und insbesondere den Verband durch möglichst grofsen und noch dazu geeigneten Inhalt der Vereinszeitschrift wach gehalten wird. Die bisherige Ausstattung der Zeitschrift einerseits, die Thätigkeit der bisherigen Redaktion, sowie die insbesondere von dem Verleger zur Verfügung gestellten Mittel anderseits geben sichere Gewähr, dafs die Zeitschrift in der erweiterten Form den weitaus meisten Vertretern der angewandten Chemie auf dem Gebiete des einschlägigen Wissens das rasch und zuverlässig bringen wird, was auch nur irgend wie wünschenswert erscheint. — Da eine Änderung des Titels gewissermafsen von einer Namensänderung des Vereins abhängig gemacht ist, erlaube ich mir vorzuschlagen, den Verein vom 1. Januar 1888 „Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie“ zu nennen. Ich stütze mich hierbei nicht nur auf die Zustimmung des Vereinsvorstandes, sondern auch auf die aller der Mitglieder, welche ich auf einer 8tägigen Rundtour durch Deutschland zu sprechen Gelegenheit gehabt. — Es ist dies gewifs mehr als die Hälfte der Mitglieder. Formell wäre nach den Satzungen hierzu ein schriftlicher Antrag, von mindestens 15 Mitgliedern unterzeichnet, und die Beschlufsfassung auf einer Generalversammlung notwendig. Wohl sind wir in Gemäfsheit vorjährigen Beschlusses der Generalversammlung in der Lage die nächste Generalversammlung zu beliebiger Zeit und an einen beliebigen aber geeigneten Ort einzuberufen, auch der Termin für die bereits anberaumt gewesene Versammlung ist nur auf unbestimmte Zeit verschoben, so dafs, von der für aufserordentliche Fälle vorgesehenen Befugnis des Vorstandes, zur Einberufung einer aufserordentlichen Generalversammlung ganz abgesehen, diese zu jeder Stunde einberufen werden könnte. Es ist indessen zu berücksichtigen, dafs manches Mitglied, vielleicht die meisten, in dieser Zeit schlecht abkömmlich sind, und um der Erledigung rein geschäftlicher Vereinsangelegenheiten kaum gewillt sein wird, eine gröfsere, mit Kosten verknüpfte Reise zu machen. — Deshalb glaube ich am ehesten den Wünschen der gröfsten Zahl der Vereinsmitglieder zu entsprechen, wenn ich zunächst durch Rückfrage um deren Ansicht bitte. — Demgemäfs erlaube ich mir, um Beantwortung folgender Fragen zu bitten:

1. Sind Sie damit einverstanden, dafs ein Wechsel im Verlage des Vereinsblattes im vorbezeichneten Sinne erfolgen soll?

2. Sind Sie damit einverstanden, daſs der Verein vom 1. Januar 1888 den Namen „Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie“ annimmt?

3. Sind Sie der Meinung, daſs diese Änderung auch ohne formelle Zustimmung einer Generalversammlung stattfinden kann?

4. Wenn ja, sind Sie damit einverstanden, daſs die Satzungen dem Zwecke einer groſsen deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie angepaſst und demgemäſs geändert werden?

5. Sind Sie damit einverstanden, daſs die Vorbereitungen zu diesen Änderungen durch den derzeitigen Vorstand in Verbindung mit dem Vereine noch nicht angehörenden hervorragenden Vertretern der angewandten Chemie geschehen soll?

6. Sind Sie damit einverstanden, daſs diese Änderung formell auf dem in Aussicht genommenen ersten Kongresse für angewandte Chemie im Frühlinge kommenden Jahres geschehen soll?

7. Sind Sie damit einverstanden, daſs die Vereinszeitschrift passend den Titel:

„Zeitschrift für angewandte Chemie“
Eine Vereinigung der Zeitschrift für die chemische Industrie und des Repertorium für analytische Chemie
(Organ der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie resp. des Vereins analytischer Chemiker)

führen soll?

Da die mit groſsen Mühen vorbereitete Neugestaltung der Verhältnisse, sofern dieselbe durch Verneinung dieser Fragen von einem Generalversammlungsbeschluſs abhängig gemacht würde, per 1. Januar 1888 nur durchführbar ist, wenn diese alsbald eingerufen werden könnte, bitte ich ebenso höflichst als dringend um postwendende Beantwortung der Fragen. Sollte von einem Mitgliede bis zum 6. November Nachricht überhaupt nicht eingegangen sein, dann würde ich dies als rückhaltslose Zustimmung zur Umgestaltung des Vereins ansehen und dementsprechend verfahren.

Ich bemerke noch, daſs ich auf der oben bezeichneten Rundfahrt Gelegenheit hatte, eine sehr groſse Zahl hervorragender Fachgenossen, welche dem Vereine bisher ferngestanden, durch Mitteilung der beabsichtigten Änderung der Zeitschrift für unsere Bestrebungen zu gewinnen, während wiederum andere den Beitritt in Aussicht stellten, wenn die geplante Reform die Zustimmung der seitherigen Vereinsmitglieder gefunden habe. Es steht also zu erwarten, daſs wir unter den obwaltenden Verhältnissen eine sehr groſse Vermehrung der Vereinsmitglieder und sonach eine Erweiterung seiner Macht in Kürze in Aussicht haben, wenn wir rasch und ohne Zögern den Schritt zur Weiterentwickelung des Verbandes thun.

Der Vorsitzende
gez. Schmitt.

Fast ausnahmslos ist die hierin vorgezeichnete Reform von den Mitgliedern gebilligt worden, da die grundsätzlich wichtigen Fragen nur von wenigen (3) Herren verneint wurden. Vielfach ist dagegen das Vorhaben mit dem Ausdrucke gröſster Genugthuung begrüſst

worden. — Es erübrigt sonach nur noch, um den Bestimmungen der Satzungen vollauf gerecht zu werden, die formelle Bestätigung bez. Zustimmung durch den Beschlufs einer Generalversammlung einzuholen, da ja ohne Generalversammlung die Umgestaltung nur dann durchführbar gewesen wäre, wenn alle, also einstimmig „ja“ gesagt hätten. —
Wiesbaden, den 6. November 1887. gez. SCHMITT.

Berichte über Versammlungen u. s. w.

60. Versammlung deutscher Naturforscher und rÄzte.

Sektion für Pharmazie.

In der Sektion für Pharmazie wurden an Vorträgen chemischen Inhaltes folgende gehalten:

DIETERICH, Helfenberg, sprach über die **neuesten Erfolge in der Morphinbestimmung.** Die Methode DIETERICHS zur Bestimmung des Morphins im Opium gründet sich bekanntlich darauf, dafs das Narkotin durch Ammoniak zuerst ausgefällt wird, während das Morphin erst bei Zusatz einer weiteren Menge Ammoniak nach einiger Zeit auskristallisiert. Es kann also das Narkotin zuerst abgeschieden werden. Um etwa zurückgebliebene Reste des letzteren in Lösung zu erhalten, wurde früher Äther zugesetzt. Diesen empfiehlt DIETERICH auf Grund neuer Versuche hinfort durch die gleiche Menge Essigäther zu ersetzen und gibt Beleganalysen an, nach denen bei Anwendung des letzteren eine gröfsere Ausbeute an Morphin erzielt werde, als mit Äther. Da bei DIETERICHS Methode nach der Abscheidung des Morphins im Filtrat noch etwas von demselben in Lösung zurückbleiben könnte, suchte er dasselbe durch Ausschütteln zu bestimmen. Um das Ausschüttelungsmittel zu wählen, wurden die in der umstehenden Tabelle angeführten Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt u. z. in der Weise, dafs das Lösungsmittel mit einem Überschufs des gepulverten Alkaloids erhitzt, dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und in der klaren Lösung der Rückstand bestimmt wurde. (Die Lösung könnte dabei übersättigt bleiben. Anm. d. Ref.)

Als Ausschüttelungsmittel wurde wegen der spez. Schwere Chloroform gewählt. Das Verfahren ist folgendes: Man versetzt die vereinigten Filtrate zweier Versuche mit 20,0 Spirit. und schüttelt zweimal mit je 30,0 Chloroform aus. Der durch Verdampfen des Chloroforms erhaltene Rückstand wird in 2 ccm Normalschwefelsäure gelöst, mit 3 ccm Wasser verdünnt, 2 ccm Normalammoniak hinzugefügt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Das Filtrat vermischt man mit 2,0 Äther, fügt 0,5 ccm Normalammoniak zu und läfst 24 Stunden stehen. Das ausgeschiedene Morphin wird gesammelt, getrocknet und gewogen. Auf diese Weise wurden noch 1/5 bis 2/5 p. z. und damit das gesamte Morphin aus dem Opiumauszug

Löslichkeit der Opium-Alkaloide.

Lösungsmittel	Morphium purum	Morphium sulfuric.	Narcotin. purum	Narcotin. sulfuric.	Codeïn. purum	Papaverin. purum	Narceïn. purum	Thebaïn. purum
Wasser.	1 : 1250	leicht löslich	1 : 5000	leicht löslich	löslich	wenig löslich	löslich	nicht löslich
Normal-Ammoniak	1 : 210	—	1 : 5000	—	löslich	sehr wenig löslich	löslich	sehr wenig löslich
1/10 Normal-Ammoniak	1 : 620	—	1 : 5000	—	löslich	sehr wenig löslich	löslich	sehr wenig löslich
Äthylalkohol . .	1 : 166	löslich	1 : 190	löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich
Methylalkohol . .	1 : 70	leicht löslich	1 : 156	löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich
Amylalkohol. . .	1 : 130	wenig löslich	1 : 415	löslich	leicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	löslich
Essigäther . . .	1 : 1665	wenig löslich	1 : 31	wenig löslich	leicht löslich	leicht löslich	wenig löslich	leicht löslich
Äther	1 : 1250	sehr wenig löslich	1 : 178	nicht löslich	löslich	löslich	nicht löslich	wenig löslich
Aceton.	1 : 180	sehr wenig löslich	1 : 14	wenig löslich	sehr leicht löslich	leicht löslich	wenig löslich	leicht löslich
Chloroform spir. frei	1 : 1660	nicht löslich	1 : 4	löslich	löslich	leicht löslich	wenig löslich	leicht löslich
Schwefelkohlenstoff	1 : 1250	nicht löslich	1 : 145	sehr wenig löslich	leicht löslich	wenig löslich	nicht löslich	wenig löslich
Benzol.	1 : 5000	nicht löslich	1 : 12	nicht löslich	leicht löslich	leicht löslich	wenig löslich	leicht löslich
Petroleumäther. .	1 : 5000	nicht löslich	1 : 5000	nicht löslich	sehr wenig löslich	nicht löslich	nicht löslich	sehr wenig löslich

Toluol und Xylol verhielten sich wie Benzol.

gewonnen. Für die gewöhnlichen pharm. Verhältnisse dürfte das Ausschütteln gar nicht nötig sein.

An Stelle von VULPIUS, Heidelberg, berichtete BEKURTS über dessen Erfahrungen bezüglich der Prüfung des Äthers, worauf BECKMANN, Leipzig, über **Menthol und Borneol** sprach. Die Rückstände von der Mentholbereitung enthalten an 40 p. z. Menthol und 60 p. z. Menthon, welche früher nicht getrennt werden konnten. B. ist nun diese Trennung gelungen und er hat gefunden, dafs Menthon in ätherischer Lösung durch Einwirkung von theoretischen Mengen Natrium schon in der Kälte glatt in Menthol übergeführt wird. In ähnlicher Weise gelingt es den Laurineenkampfer in reines Borneol überzuführen. (Fortsetzung folgt.)

Sektion für landwirtschaftliches Versuchswesen.

Die Sektion für landwirtschaftliches Versuchswesen hielt drei Sitzungen ab unter dem jeweiligen Vorsitz des Herrn Prof. Dr. W. HENNEBERG, Göttingen, Prof. Dr. E. WOLFF, Hohenheim, Prof. Dr. NOBBE, Tharand. Von den gehaltenen Vorträgen sind speziell für analytische Chemie folgende Mitteilungen von Interesse:

Prof. Dr. HUGO SCHULZE, Braunschweig. **Über Fettbestimmung in Futtermitteln.** Dr. SCHULZE hebt zunächst die Notwendigkeit eines gleichmäfsigen, möglichst feinen Zerkleinerung der zu untersuchenden Substanzen hervor.

Dies sei jedoch nicht die Fehlerquelle, welche die Differenzen in der Fettbestimmung erkläre, wie sie bei einer Probe vorgekommen, welche in verschiedenen Laboratorien auf Stickstoff und Fett untersucht wurde. Die gefundenen Stickstoffzahlen stimmten gut überein, aber die Fettzahlen differierten so erheblich, dafs das höchste Resultat fast das dreifache des niedrigten betrug.

Versuche zur Klarlegung der Fehlerquelle zeigten nun, dafs zunächst die Extraktionsdauer nicht von wesentlichem Einflufs sei, dagegen war der Wassergehalt des Äther und der angewandten Substanz der Grund bedeutender Differenzen.

Der von dem Vortragenden verwandte Äther wurde durch Ausschütteln mit Wasser von Alkohol befreit, das aufgenommene Wasser durch Stehenlassen mit über Chlorcalcium und dann durch Schütteln mit Natriumspänen entfernt. Das spez. Gew. dieses Äthers war 0,725.

Da auch die Bestimmung der Feuchtigkeit zu wünschen übrig lasse, schlägt Dr. SCH. vor, bei der Untersuchung von Futtermitteln noch vor allem die Substanzen möglichst vollkommen zu zerkleinern, dann bei 100° zu trocknen, einen wasserfreien Äther zu verwenden und den Ätherextrakt bei 100° zu trocknen.

Dr. MÜLLER, Hildesheim. **Über Phosphorsäurebestimmng in der Thomasschlacke.** Um das umständliche Aufschliefsen der

Thomasschlacke durch Schmelzen zu umgehen, versuchte Ref. die direkte Behandlung mit Salzsäure und fand, das nach 1½—2 stündigem Erhitzen im Wasserbade die Substanz vollkommen aufgeschlossen sei, so dafs nach dem Abfiltrieren, Abdampfen der Salzsäure und Aufnehmen mit Salpetersäure nach der Molybdänmethode weiter gearbeitet werden konnte.

Die angeführten Belege zeigten für dieses Verfahren sehr gute Übereinstimmung.

Um jedoch auch die Molybdänfällung zu vermeiden, schlägt Dr. M. eine Modifikation vor:

10 g Thomasschlacke werden in einem 500 ccm-Kolben mit Alkohol angefeuchtet und dann mit 100 ccm Salzsäure im Wasserbade 1½—2 Stunden erwärmt. Wenn nach dieser Zeit die Lösung erfolgt, wird zur Marke aufgefüllt, abfiltriert und 50 ccm des Filtrates mit 20 ccm Zitronensäurelösung (50 g Zitronensäure auf 100 ccm Wasser) versetzt. Diese saure Flüssigkeit wird dann mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert; hierbei mufs die Lösung völlig klar bleiben. Nach dem Erkalten wurden 25 ccm Magnesiamischung tropfenweise unter Umrühren zugegeben und das Rühren ca. 4 Minuten fortgesetzt. Dann erst wird ⅓ Volumen Ammoniak zugesetzt und nach 2 Stunden abfiltriert.

Da die Beleganalysen auch nach dieser Methode gute Übereinstimmung mit der Molybdänmethode zeigten, so empfiehlt Dr M. dieselbe wegen der Kürze und Einfachheit der Ausführung.

(Fortsetzung folgt.)

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Einfaches Verfahren zur Untersuchung der für sanitäre Zwecke benutzten Karbolsäure, von J. Mutter und L. de Koningh. Verf. Methode beruht auf folgenden Thatsachen:

a. Phenol, Kresol und ihre Homologen sind in einer 5 p. z. Natronlauge (durch Schütteln) löslich.

b. Flüssiges Phenol und Kresol sind in einer gesättigten Kochsalzlösung unlöslich.

c. Bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Alkali kann selbst eine stark verdünnte Lösung von Phenol und Kresol eingedampft werden, ohne einen merkbaren Verlust zu erleiden.

d. Teeröle und Naphtaline sind in Alkali schwer löslich und können daraus durch Schütteln mit Benzol vollständig entfernt werden. Verf. stellt dann folgendes Untersuchungsverfahren fest:

1. Wertbestimmung eines Karbolpulvers, in welchem die Base nicht Kalk ist und die Phenole nicht in Verbindungen sind. 100 g des Pulvers werden in einer gut verkorkten Flasche mit 400 ccm Holzgeist während 1 Stunde mit Intervallen von 1—2 Minuten

geschüttelt. Nachdem absitzen gelassen, werden 300 ccm abfiltriert, welche 75 g vom ursprünglich angewandten Gewichte repräsentieren. Statt des Schüttelns wendet man besser die Extraktion mit Alkohol in SOXHLETS Apparat an, wobei man das Pulver mit Kleie mengt. Zu diesem Alkoholextrakt setzt man 200 ccm einer 5 p. z. Natronlauge, dampft auf die Hälfte des Volumens ein, filtriert von dem etwa ausgeschiedenen Teeröl und Naphtalin ab, dampft weiter ein, auf etwa 50 ccm, bringt diese Flüssigkeit in eine mit kaltem Wasser umspülte Meſsröhre und füllt bis 65 ccm auf. Die Meſsröhre, die Verf. Karbolimeter nennen, faſst 110 ccm. Bei 20 ccm und 65 ccm befindet sich ein Teilstrich. Bei letzterem verengt sich die Röhre und ist nun bis 10 ccm in je 0,25 ccm geteilt.

In der Röhre befindet sich ein dünner Glasstab, dessen Volumen vorher einberechnet wurde. Der Apparat ist von OETTI, Brooke Street, Holborn für 8 s 6 d zu beziehen.

In diese Meſsröhre werden noch unter fortwährendem Umrühren 25 ccm konz. Salzsäure und darauf 1 Theelöffel Kochsalz gebracht. Alle Phenole steigen auf die Oberfläche, und wenn die Temperatur 15,5°C erreicht ist, wird das Volumen abgelesen, welches den Gehalt an Karbolsäure in 75 p. z. Probe angibt. Bei genauen Bestimmungen berücksichtigt man noch das spez. Gewicht der abgeschiedenen Phenole.

2. Modifikation dieses Verfahrens für Pulver, welches Kalk als Base hat. Das Pulver wird in einer Reibschale mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) bis zur sauren Reaktion verrieben, wobei die Schwefelsäure nur in kleinen Portionen zugesetzt werden darf, und verfährt wie oben.

3. Prüfung einer käuflichen Karbolsäure: Fall 1. Die Probe ist dunkel gefärbt. Man gibt davon 20 ccm in den Karbolimeter, füllt mit 5 p. z. Natronlauge bis zum Teilstrich 100 auf, und gibt 10 ccm Benzol hinzu. Nachdem zugestöpselt, schüttelt man 1—2 mal durch und setzt in kaltes Wasser. Wiederholt dieses so lange, bis vollkommene Trennung eingetreten ist. Liest das Volumen der dunklen Schicht unter der Marke 100 ab (welches die Teeröle etc. enthält), gibt davon 20 ab und multipliziert die Differenz mit 5. Diese Zahl gibt den Prozentgehalt an Karbolsäure. Überschüssiges Wasser darf nicht anwesend sein, solches gibt sich beim Schütteln mit dem dreifachen Volumen Benzol zu erkennen, wo eine trübe Lösung entsteht.

Fall 2. Die Probe ist nicht dunkler als heller Sherry. Überschüssiges Wasser wird bestimmt durch Schütteln von 20 ccm der Probe mit 80 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung und Beobachten der Volumveränderung im Karbolimeter. Löst sich die Probe klar im 4-fachen Volumen einer 5 p. z. Natronlauge, so ist sie frei von Teerölen, wenn nicht, so wird sie wie im Falle 1 behandelt.

4. Prüfung einer reinen Karbolsäure in flüssiger Form. Durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes kann man keinen Schluſs auf den Gehalt an reiner Säure schlieſsen. Verf. stellen folgende Bedingungen: 1. Die Probe muſs vollkommen klar löslich im 4-fachen Volumen 5 p. z. Natronlauge sein. 2. Mit Kochsalzlösung geschüttelt,

darf keine Volumverminderung eintreten, und 3. mit Bromwasser im Überschufs behandelt, mufs ein fein geronnener Niederschlag entstehen der sich nicht an den Wänden ankleben darf. (*The Analyst*. 1887 13. 191).

RIPPER.

Über das Verhalten einiger Abkömmlinge der Eichenrindegerbsäure berichtet Dr. C. BÖTTINGER folgendes. Die Eichenrindengerbsäure wird im Gegensatze zum Tannin oder Hallen, des Sinnacks und des Eichenholzes durch Brom als ein bräunlichgelber Körper gefällt. Derselbe, Dibromeichenrindegerbsäure $C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$ genannt, zeigt folgende Reaktionen. Er ist in Wasser schwer, in einem Gemisch von Alkohol und Essigäther leicht löslich, gibt, damit gelöst, mit Kupfervitriol eine Fällung, mit Ferro- und Ferricyankalien grüne Trübungen, mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung, Alkalien und Ammoniak lösen ihn leicht auf. Mit festem Ätzkali geschmolzen verpufft er. Mit weiterem Brom digeriert, verwandelt er sich unter starkem Schäumen (CO_2) in die dehydrierte Tetrabromeichenrindegerbsäure $C_{19}H_{10}Br_4O_{10}$, einen ziegelroten Körper, welcher in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sowie in Essigsäure, Alkalien und Ammoniak sehr leicht löslich ist. Derselbe entwickelt mit Zinkstaub und Ammoniak im Gegensatze zu der vorigen Säure Brom.

Tribromeichenrinderot $2(C_{19}H_{10}Br_3O_{8^1/_2})$ enthält ca. 38 p. z. Brom, ist ein rotbraunes Pulver, welches in Wasser und Chloroform unlöslich, in Alkalien mit schöner rotbrauner Farbe leicht löslich ist.

Salzsaures Phenylhydrazin, gemischt mit essigsaurem Natron, fällen das wässerige Extrakt der Eichenrinde gelb, welche Fällung in destilliertem Wasser löslich ist. (*Liebigs Ann.* **240.** 330—346.)

HUGO BORNTRÄGER.

Käuflicher Äther ist nach VULPIUS, Heidelberg, meistens unrein, indem er sich mit Kalilauge gelb färbt und aus Jodkalium Jod ausscheidet. Er rät daher, denselben auf Säure, Aldehyde und sein Verhalten zu Jodkalium zu prüfen, ferner denselben zu pharmazeutischen Zwecken mit Alkali zu schütteln und dann zu rektifizieren. Reiner Äther ist auch nach FISCHER, Berlin, und EIJKMANN, Holland, vor Licht und Luftzutritt zu schützen. Nach OSTERMEYER, Erfurt, enthält derselbe 0,18—0,24 p. z. Aldehyd. (*N. V.* v. 21/9. 1887.) (Stammt nach BORNTRÄGER aus dem Alkohol her.) (*Pharm. Ztg.* **32.** 543.)

HUGO BORNTRÄGER.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig). — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 46. VII. Jahrgang. 20. November 1887.

Vereinsnachrichten.

Zum Eintritt in den Verein haben sich gemeldet:

Herr Dr. HUGO SCHULZ, Handelschemiker in Magdeburg.
„ „ HEMPEL, „ „ „
„ „ SÜSSENGUTH, „ „ „
„ „ MÜLLER, „ „ „
„ „ SPIEGELBERG, „ „ „
„ „ E. BROCHIUS, „ „ „
„ „ FAHLBERG, Chemiker und Fabrikbesitzer, Salbke-Westerhüsen bei Magdeburg.

Herr Dr. PAUL BREDT, Chemiker und Fabrikbesitzer, Barmen.
„ „ EWALD SAUER, Chemiker und Inhaber der Fabrik chem. Apparate etc. MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W., Wilhelmstraſse 50.
„ „ von KNORRE, Privatdozent an der techn. Hochschule zu Berlin-Charlottenburg.
„ „ R. WEBER, Professor an der techn. Hochschule zu Berlin-Charlottenburg.
„ „ RUDORFF, Professor an der techn. Hochschule zu Berlin-Charlottenburg.
„ „ G. LOEWENBERG, Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Salzufer 14.
„ „ HEINRICH RÖSSLER, Direktor der deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt, Frankfurt a/M.
„ „ WALTER, Fabrikbesitzer Pagnoli bei Neapel.

Original-Abhandlungen.

Über einen Stickstoffverlust bei der Knochenfettfabrikation und Analyse des Knochenfetts.

Mitteilung aus der Praxis.

Gelegentlich meiner Stellung als technischer Dirigent der am 7. Nov. 1886 in Konkurs geratenen Aktien-Kunstdünger-Fabrik Ebstorf in Hannover (nunmehr von Herrn C. PAHL-Köthen erworben) hatte ich Gelegenheit einen nicht unwichtigen Stickstoffverlust, welcher schon seit mehreren Jahren unbeachtet geblieben war, wahrzunehmen. Die Knochen wurden nämlich in dem Etablissement nach Brechung im Knochenbrecher unter Druck von 2 Atmosphären mit Benzin entfettet, die Benzinlösung abgelassen und dieselbe zur Gewinnung des Knochenfetts abdestilliert. Bei dieser Destillation ging, wenn das Benzin hinüber war, das in den Knochen enthalten gewesene Wasser über und zwar mit stark ammoniakalischer Reaktion. Im Durchschnitt zeigte dasselbe einen Gehalt von 0,64 p. z. NH_3. Wurden nun pro Tag 3500 Kilo Knochen verarbeitet, mit einem Wassergehalt von 10 p. z., also 350 Kilo, so ergibt dies pro Jahr (300 Arbeitstage) einen Gesamtverlust an NH_3 von $\frac{350 \times 300 \times 0{,}64}{100} = 672$ Kilo $NH_3 = 2570$ Kilo schwefelsaurem Ammoniak, welche (je nach dem Marktpreise) einen Wert von M. 570 bis M. 670 repräsentieren. — Anstatt dieses Ammoniakwasser zu verwerten, wird es einfach ablaufen gelassen. — Das zum Schlufs resultierende Knochenfett enthielt:

92,2	p. z.	Fett
3,0	„	Leim
2,8	„	Asche
2,0	„	Wasser.

Die Analyse wird folgendermafsen ausgeführt:

1. Wasserbestimmung

5 g Fett werden bei 100 °C. getrocknet.

2. Aschenbestimmung.

2 g Fett werden im Platientigel verascht.

3. Leim- und Fettbestimmung.

Der Rückstand von der Wasserbestimmung wird mit Äther gelöst, filtriert, und der unlösliche Rückstand auf einem grofsen Filter bei 100 °C. getrocknet und als Leim gewogen. Die Differenz ergibt das Fett.

Die Asche besteht aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk. Gutes Knochenfett soll 95—96 p. z. Fett enthalten.

Oranienburg. HUGO BORNTRÄGER.

Berichte über Versammlungen u. s. w.

60. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.

Sektion für Pharmazie.

(Fortsetzung.)

Dr. SCHACHT, Berlin: **Über die mafsanalytische Bestimmung des Eisens** in den gebräuchlichen pharmazeutischen Eisenpräparaten auf jodometrischem Wege. Die vom Redner empfohlene Methode ist von der Pharmakopöekommission für Ferr. carb. sach. angenommen worden. Dieselbe empfiehlt sich aufserdem für Ferr. oxyd. sach., Ferr. lacticum. Dagegen müsse bei Liquor ferr. sulf. oxyd., Liqu. ferr. oxychlorati, Liqu. ferri acet. nach dem Zusatz des Jodkali die Flüssigkeit einmal zum Aufkochen erhitzt werden; Ferr. peptonat. und albuminat. sollen erst verascht und die Asche mit Salzsäure und chlors. Kalium behandelt werden.

Prof. E. SCHMIDT, Marburg, berichtete über mehrere in Gemeinschaft mit einigen Schülern ausgeführte Untersuchungen: 1. **Über die Bestandteile der Wurzel von Scopolia japonica** (H. HENSCHKE). Anschliefsend an die Untersuchungen EYKMANS teilte Redner mit, dafs diese Wurzel kein neues Alkaloid, sondern Altropin, Hyoscyamin und Hyoscin enthält. Das Scopoletin erwies sich als identisch mit dem Schillerstoff der Belladonnawurzel (Chrysatropasäure). Das Rotoïn ist kein Alkaloid, sondern das Alkalisalz einer kohlenstoffreichen Fettsäure, also eine Seife, und entspricht seinem hohen Preise hiernach nicht. LUDENBURG hat bereits die nahe Beziehung und den Übergang von Hyoscyamin in Atropin beobachtet. Nach SCHMIDT gibt Hyoscyamin schon bei 5 bis 6 stündigem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, wenn man das Golddoppelsalz darstellt, das Atropin- und nicht das Hyoscyaminsalz. 2. **Über Berberin.** Die freie Base ist schwer in chem. Reinheit darzustellen (H. SCHREIBER), weil sie mit den angewandten Lösungsmitteln, wie Chloroform, Aceton, Alkohol, Äther, kristallisierende, zum Teil sehr beständige Verbindungen gibt. Chloroform-Berberin ist bei 100° noch beständig; die Verbindung gibt mit Säure nicht Berberin und Chloroform, sondern Zersetzungsprodukte des letzteren, und ist somit nicht ein blofses Additionsprodukt. 3. **Über Hydrastin** (F. WILHELM). Dieses Alkaloid ist durch sein Kristallisationsvermögen ausgezeichnet; dagegen sind die Salze desselben nicht gut kristallisierbar. Die Zusammensetzung desselben entspricht der von EYKMANN aufgestellten Formel $C_{21}H_{21}NO_6$. Das Alkaloid ist eine tertiäre Aminbase. Durch Oxydation in saurer Lösung geht das Hydrastin in Opiansäure und Hydrastinin über, in alkalischer Lösung (mit Kaliumpermanganat) in Hemipinsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, Nikotinsäure, Methylamin. 4. **Über Sternanisöl** (F. OSWALD). Die Bestandteile des Öles von Ilicium

anisatum sind hauptsächlich Anethol, dann ein Terpen, ein Phenol (nicht Eugenol und Safrol). Der Sternanis enthält ferner eine Zuckerart, Protokatechusäure, eine Säure, welche der Chinasäure nahe steht, und Shikiminsäure (Eykmann). 5. **Über Cholin** und verwandte Körper (J. Weiss). Es wurden Versuche angestellt, ob das ungiftige Cholin sich in das giftige Neurin verwandle. Salzsäure bewirkte diese Umwandlung nicht. Dagegen wurde durch Einwirkung von Blut und Heuinfusum auf salzsaures resp. milchsaures Cholin eine in ihren Eigenschaften und ihrer Wirkung dem giftigen Neurin entsprechende Base erhalten. Es wird aus freiem Cholin in wässeriger Lösung unter Umständen leicht Neurin erzeugt. Diese Umwandlung würde die giftige Wirkung einiger Futterstoffe erklären, da Cholin in denselben reichlich enthalten ist.

Prof. Dragendorff machte Mitteilungen über verschiedene Arbeiten aus seinem Laboratorium in Dorpat. 1. Über die Fortsetzung der Untersuchungen über **Alkaloide des Aconitum Lycoctonum** von Dohrmann und Einberg. Es wurden zwei Alkaloide: Lykakonitin und Myoktonin erhalten, beide von curareartiger Wirkung. Die Formel derselben ist nicht festgestellt. 2. **Über Pikrakonitin** (A. Jürgens). Dieses Alkaloid kann aus Akonitin durch Abspaltung eines Benzoylrestes erhalten werden; von dem Akonin unterscheidet es sich durch einen Mehrgehalt von 2 Benzoylresten; es steht demnach in der Mitte zwischen beiden Alkaloiden. 3. teilte Redner einiges über die noch nicht abgeschlossene Untersuchung des Fumarins und des Corydalins (von Reichwald) mit. 4. **Über das ätherische Öl von Sinapis juncea** (Birkenwald). Bei der Einwirkung von saurem Kaliumsulfat auf Senföl entsteht unter verschiedenen Bedingungen in geringen Mengen Schwefelkohlenstoff. Hiernach würde das Vorkommen von Schwefelkohlenstoff im Senföl, das zu verschiedenen Streitfällen geführt hat, eine natürliche Erklärung finden. D. hat auch in normalem Senföl stets einen geringen Gehalt an Schwefelkohlenstoff gefunden. 5. **Über Trehalose** (von Böhning). Diese aus der Trehala-Manna gewonnene Zuckerart wird durch Behandeln mit verdünnten Säuren sehr langsam invertiert, es entsteht eine Glykose, welche der Dextrose nahesteht, sich aber durch ihr Kristallisationsvermögen und durch den Schmelzpunkt ihrer Hydrazinverbindung von derselben unterscheidet. 6. **Über Vergiftung mit Anilinöl** und die Schicksale des Anilins und Toluidins im Körper. Bei einem Vergiftungsfall in Dorpat konnte Dragendorff im Erbrochenen Anilin und Toluidin nachweisen. Im Urin war Toluidin, dagegen war sehr wenig Anilin enthalten. Der Urin, mit Salzsäure behandelt, gab an Chloroform einen roten Farbstoff ab. Die rote Färbung trat aber mitunter erst bei Einwirkung der Luft ein. Es könnte also das Anilin in Form der Leukoverbindung eines Farbstoffs in dem Urin enthalten sein.

Ferner machte Dragendorff noch Mitteilungen über **Bestimmungen des Kohlensäuregehaltes** der Luft bei Dorpat (durch Feldt),

wonach die von andrer Seite gemachte Beobachtung, dafs der Kohlensäuregehalt der Luft sich verringere, bestätigt werde, und fügte einiges über Untersuchung der gelben und der falschen Chinarinden bei.

Th. Salzer, Worms, berichtete über die Beobachtung, dafs **Vanillin in käuflichem Weingeist** enthalten sei; er glaubt annehmen zu dürfen, dafs dasselbe zur Verdeckung des Fuselgeruchs absichtlich zugesetzt sei, wenngleich die Bildung desselben während des Gärungsprozesses (wie auch Bekurts, Trommsdorff und Schmidt betonten) nicht ausgeschlossen erscheine. Ferner sprach Redner über Natriumthiosulfatlösungen und schlug zum Nachweis der schwefligen Säure in denselben die Behandlung mit Jod im Überschufs vor, wodurch die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt wird, die dann mit Baryumnitrat ausgefällt wird. Ist Schwefelsäure schon in der Lösung enthalten, so mufs sie von dem Jodzusatz ausgefällt werden.

Denner, Marburg, machte Mitteilungen über: 1. quant. Bestimmung des Vanillins in der Vanille. 2. quant. Bestimmung des Benzaldehyds im Aqu. Amygdal., und 3. den Nachweis von Benzoëharz und Storax im Perubalsum, worauf

Dieterich, Helfenberg, über die **Empfindlichkeit der Reagenspapiere und über Indikatoren** sprach. Die Empfindlichkeit der Reagenspapiere hängt ab: 1. von der Menge des auf dem Papiere fixierten Farbstoffs und 2. von der Verwendung völlig neutralen Papieres. D. zieht den Schlufs, dafs die Pigmente mit den Reagenzien bestimmte Verbindungen eingehen und der Wechsel der Farbe dem Überschufs an Reagens entspreche. Von allen Papieren stehe in bezug auf Empfindlichkeit das des Lakmus- und des Curcumafarbstoffes oben an. Als neue Indikatoren führt D. die Rotholz-, Blauholz- und die Malventinktur an, welche man, da sie etwas freie Säure enthalte, erst mit Normalammoniak bis zum Dunkelwerden versetzt.

Prof. Poleck hielt einen Vortrag über Arbeiten aus dem pharm. Institut in Breslau u. z. 1. **über das ätherische Öl von Allium ursinum, 2. über das ätherische Öl von Asarum europaeum.** Aus diesem wurde ein Körper $C_{10}H_{16}$ (Terpen) gewonnen, welcher sich als mit dem Pinen identisch erwies, ferner eine Substanz, die als Allyldimethoxylbenzol aufzufassen ist. Das ätherische Öl von Asarum canadense enthält kein Asaron, dagegen ein mit dem obigen identisches Terpen und ein homologes der im Öl von Asar. europ. enthaltenen Substanz.

Prof. Bekurts machte Mitteilungen über einige Arbeiten aus dem pharm. Laborat. der techn. Hochschule in Braunschweig. U. a. gab er folgende gemeinschaftlich mit Holst ausgearbeite **Methode zur Alkaloidbestimmung in narkotischen Extrakten** an: 2,5 g des Extraktes werden in 3 ccm Alkohol und 6 ccm Wasser gelöst, der

Lösung 1 ccm 10 prozentigen Ammoniaks zugesetzt und dieselbe dreimal mit je 20, 10 und 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt Aus dem Chloroformauszug wird der Rückstand durch Destillation gewonnen. Derselbe wird in 5 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure gelöst, von den sich ausscheidenden Harzen abfiltriert, das Filter nachgewaschen und das Filtrat durch $^1/_{100}$-Normalnatronlauge mit Koschenilletinktur als Indikator filtriert. Weiteres erklärte B. betreffs seiner **Methode zur Befreiung der Salzsäure von Arsen** durch Destillation unter Zusatz von Eisenchlorür, welche von einer Seite als unbrauchbar bezeichnet worden sei, dafs thatsächlich die auf diese Weise gereinigte Salzsäure arsenfrei sei; nur müsse man die ersten 30 p. z. als arsenhaltig von den übrigen 50—60 p. z. des reinen Destillates trennen.

Noch zu erwähnen ist ein Vortrag von B. Fischer-Berlin: Über 1. Darstellung von Wismutoxyjodid. 2. einige Ichthyolsalze und 3. über tertiäres Amylphenol. Raupenstrauch.

Sektion für landwirtschaftliches Versuchswesen.

(Fortsetzung.)

Prof. Dr. E. Heiden, Pommritz. **Über die Choleraformprobe bei der Kochmehluntersuchung.** Vortr. empfiehlt die Chloroformprobe bei der Beurteilung der Reinheit von Knochenmehlen, welche sich in dieser Beziehung sehr verschieden verhalten, je nach der Reinheit des Herstellungmateriales. Deshalb wünscht derselbe eine Einigung über den höchst zulässigen Gehalt an durch Chloroform abscheidbaren Substanzen.

Aufserdem wurden noch folgende Vorträge gehalten:

Dr. Stutzer, Bonn. Über künstliche Verdauung der Kohlehydrate und der sonstigen stickstofffreien Bestandteile der Futtermittel.

Dr. W. Hoffmeister, Insterburg. Über Rohfaser und einige Formen der Cellulose.

Prof. Dr. F. Nobbe, Tharandt. Über Geschlechtsbildung und Kreuzung bei Kulturpflanzen.

Dr. G. Liebscher, Jena. Über den zeitlichen Verlauf der Stoffaufnahme unsrer Kulturpflanzen.

Dr. Wilfarth, Berlin. Über Stickstoffaufnahme der Pflanzen.

Dr. Tschirsch, Berlin. Von den Wurzelknöllchen der Leguminosen.

Dr. Tschirsch in Vertretung von Dr. Frank. Von dem Einflufs der Sterilisierung des Bodens auf die Entwickelung der Pflanzen.

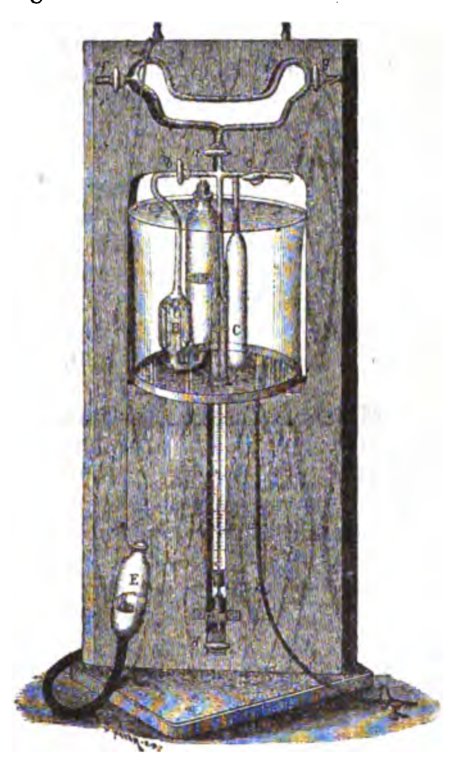
Dr. Dietzell, Augsburg. Zur Vermeidung von Stickstoffverlusten im Stalldünger. Rüben.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Ein tragbarer Apparat zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft, von OTTO PETTERSSON und A. PALMQUIST. Vf. modifizierte den von PETTERSSON[1] beschriebenen Apparat zur Kohlensäurebestimmung der Luft ohne Korrektion für Temperatur und Druckveränderung für hygieinische Kohlensäurebestimmung derart ab, daſs jede Bestimmung in einigen Minuten ausgeführt ist.

Das groſse Glasgefäſs ist mit Wasser gefüllt. Durch das Rohr *c* wird von auſsen Luft eingenommen, in der Meſspipette *A* vor und nach der Kohlensäureabsorption (durch ein ORSATsches Kalirohr *B* ausgeführt) gemessen. Durch Heben und Senken des Quecksilbergefäſses *E*, welches mittels eines mit Kupferdraht umwickelten Gummischlauches mit dem unteren Teil des graduierten Skalenrohrs von *A* verbunden ist, wird die Meſspipette mit Quecksilber oder Luft gefüllt oder entleert, wobei man nur Sorge zu tragen hat, daſs immer ein Wassertropfen an der Oberfläche des Quecksilbers haften bleibt, damit die darüber stehende Luft mit Wasser gesättigt ist, und den Quecksilbermerniskus so einstellt, daſs der Druck in *A* gleich wird dem im Kompensationsgefäſs *C*. Dies geschieht mit Hilfe des Difenterialmanometers, welches einen mit Azobenzol gefärbten Petroleumtropfen enthält und durch kapillar Glasröhren einerseits mit *A*, anderseits mit *C* kommuniziert. Durch Bewegung des Reserovirs *A* und nach Schlieſsen des Hahnes *d*, stellt man das Quecksilberniveau in *E* mit Hilfe der Schraube *e* so ein, daſs der absperrende Flüssigkeitstropfen im Manometer auf den Nullpunkt zurückkommt, wodurch in *A* und *C* der gleiche Druck erreicht wird. Da die Luft in *A* und *C* von der äuſseren Luft,



[1] Vergleiche: Gasanalytische Methoden, von OTTO PETTERSSON. *Rep. anal. Chem.* 1887. p. 10.

durch Schliefsen der Hähne *f*, *g* und *c* abgeschlossen ist, haben die Schwankungen des äufseren Luftdruckes keinen Einflufs auf die Bestimmung; ebenso wirken die Temperaturveränderungen der Luft nicht ein, da sie sich in demselben Sinne auf *A* und *C* fühlbar machen. Die an der Skala abgelesene Volumveränderung gibt mit einer Geauigkeit von 0,01 p. z. den Kohlensäuregehalt in hundertsteln von Volumprozenten an. Über den ganzen Apparat wird ein Kasten gestülpt, der mit einer Handhabe versehen ist, um so in jedem Raume direkt die Bestimmung vornehmen zu können. Die Bestimmung ist durch drei Operationen vollendet:

1. Nachdem von aufsen Luft geschöpft ist, wird dieselbe durch Einstellen des Quecksilberniveaus auf den Nullstrich gemessen, wobei der engere Teil der Skala, an der $^{1}/_{10000}$ des Volumens der Mefspipette abgelesen werden kann, für Luft mit unter 0,4 p. z. Kohlensäuregehalt dient, der untere Teil der Skala, an der jeder Teilstrich $^{1}/_{1000}$ des ganzen Volumens angibt, für sehr verdorbene Luft dient. Beim Messen müssen die Hähne *f*, *g*, *b*, *c*, *d* geschlossen sein.

2. Die Hähne *d* und *b* werden geöffnet, *a* geschlossen und die Luft von *A* in *B* übergeführt. Nach ein oder zwei Minuten ist die Kohlensäure absorbiert und die Luft wird nach *A* zurückgeführt; *b* wird geschlossen und *a* geöffnet.

3. Das Quecksilberniveau in *A* so eingestellt, dafs der Index seine normale Lage im Manometer wieder einnimmt. Die Volumveränderung wird an der Skala abgelesen. (*Berichte der Berliner deutschen chem. Gesellschaft.* **20.** Heft 12.) M. Ripper.

Mafsanalytische Bestimmung von Borsäure in Boraten und Phosphorsäure in Phosphaten bei Verwendung von Kongorot als Indikator. C. Schwarz benutzt die Thatsache, dafs eine mit einigen Tropfen Kongorotlösung gefärbte Auflösung eines Pyroborats durch allmählichen Zusatz von Salzsäure nicht früher blau gefärbt wird, als bis alles Natriumpyroborat in Chlornatrium und Borsäure zerlegt ist und freie Salzsäure auftritt, um Borate mit $^{1}/_{10}$ Normalsalzsäure zu titrieren. Zusätze von Chlornatrium, Kaliumnitrat, Magnesiumsulfat etc. beeinträchtigen die Resultate nicht; freie Alkalien und Karbonate dürfen natürlich nicht zugegen sein. Die Reaktion verläuft bekanntlich nach der Gleichung $2HCl + B_4O_7Na_2 + 10H_2O = 2NaCl + 4B(OH)_3 + 5H_2O$. Hat man es mit unlöslichen Boraten zu thun, so werden dieselben mit einer bestimmten Menge Normalsalzsäure in Lösung gebracht und die überschüssige Säure, ebenfalls unter Benutzung von Kongorot als Indikator, zurücktitriert. Die Farbenreaktion ist in diesem Falle umgekehrt nicht blau, sondern orange. Bei Metaboraten entspricht 1 ccm $^{1}/_{10}$ Normalsalzsäure 0,0044 BO_2H, bei Orthoboraten 0,002066 $B(OH)_3$.

Bei neutralen oder einfach sauren Phosphaten tritt, wenn man dieselben bei Zusatz von Kongorot in gleicher Weise mit Salzsäure titriert, die Blaufärbuug erst ein, wenn das Phosphat in die primäre Form übergeführt ist und ebenfalls freie Salzsäure auftritt. $HCl + PO_4H(NH_4)Na + HH_2O = NH_4Cl + NaH_2PO_4 + 4H_2O$ und $2HCl +$

$Na_3PO_4 = 3NaCl + NaH_2PO_4$. Sind die Phosphate in Wasser unlöslich, so werden sie ebenso wie bei den Boraten angegeben, in Lösung gebracht. Gemenge von Boraten und Phosphaten werden nach der MARIGNACschen Methode, welche auf der Löslichkeit von borsaurer Magnesia und der Unlöslichkeit von phosphorsaurer Ammon-Magnesia in stark ammoniakalischem Chlorammonium beruht, getrennt. Freie Phosphorsäure kann bei Verwendung von Kongorot direkt mit $^1/_{10}$ Normalalkali titriert werden; in diesem Falle entspricht $^1/_{10}$ Normalalkali 0,0098 H_3PO_4. (*Pharm. Ztg.* No. 79. S. 562). RAUPENSTRAUCH.

Über die Zusammensetzung von zwei deutschen Koksofenteeren, von C. LUNGE und JAC. SCHMID. Verf. geben einen Überblick über die Entwickelung der Koksfabrikation hinsichtlich der Verwertbarkeit des hierbei gewonnenen Teeres.

Zur Untersuchung wurden als beste Repräsentanten derartiger deutscher Teere (englische sind von WATSON SMITH[1] untersucht worden) ein solcher von der Zeche Germania in Dortmund und mehrere von der Zeche Hibernia und Shamrock gewählt.

Nach einer Beschreibung des Untersuchungsverfahrens machen die Verf. aus den erhaltenen Resultaten folgende Zusammenstellung der aus den untersuchten Teeren zu gewinnenden Produkte:

	Germania-Teer.	Hibernia-Teer.
Anilinbenzol	1,68	1,12
Schwere Naphta	3,64	2,06
Rohnaphtalin	7,69	1,53
Rohphenole	2,23	6,93
Anthracen (als 33 p. z. Ware berechnet)	1,59	0,72
Kreosotöl	8,24	15,67
Anthracenöl	42,76	21,93
Pech (sehr hartes)	30,55	43,41
Wasser	—	3,84

Hiernach glauben die Verf. folgende Schlüsse über den relativen Wert der beiden Teersorten ziehen zu dürfen:

Der Teer nach Art des Germania-Teeres, gewonnen in Koksöfen des COPPÉEschen Systemes, umgeändert nach den Patenten von HOFFMANN und Dr. C. OTTO & Co., zeigt sich als ein den besten Gasteeren an Wert mindestens gleiches Produkt.

Der Hibernia-Teer, aus den von aufsen geheizten Bienenkorböfen des Systemes Dr. C. OTTO & Co. und Hibernia und Shamrock stammend, ist weniger wertvoll. Er enthält weniger und schlechteres Anilinbenzol und Naphta, auch weniger Anthracen. Doch ist auch dieser Teer unbedingt in dieselbe Klasse wie der Gasteer zu rechnen. (*Chem. Industr.* 1887. pag. 337—41.) RUEBEN.

[1] *Journ. Soc. Chem. Ind.* 1883. pag. 500. 1885. pag. 451.

Castners Verfahren zur Gewinnung von Natrium. Die Herstellungskosten von 0,45 ko Natrium betragen nach dem bisher üblichen Verfahren ungefähr 4 M. CASTNER benutzt nun ein Verfahren, nach welchem er 1 ko Natrium für weniger als 2 M. herstellen kann. Dasselbe beruht auf der Einwirkung von Eisenkarbid (FeC_2) auf Natriumhydroxyd in der Wärme. Das entsprechende Gemisch wird in Stahltiegeln zunächst in kleinen Öfen 30 Minuten schwach erhitzt. Durch die starke Wasserstoffentwickelung gerät die geschmolzene Mischung ins Kochen. Wenn die Masse wieder ruhig schmilzt, wird der Tiegel in einen entsprechenden Destillierofen eingesetzt. Die Reduktion und die Destillation des Natriums findet bei etwa 823° statt. Aus dem Rückstand läfst sich die Soda resp. das Ätznatron gröfstenteils wieder gewinnen. Beim Arbeiten mit je 6,8 ko Ätznatron und 2,36 ko Eisenkarbid wurden 1,13 ko Natrium und 5,89 ko Soda erzielt, während theoretisch 1,27 ko Natrium und 5,98 ko Soda hätten erhalten werden sollen. Das Verfahren kann auch in sehr grofsem Mafsstabe ausgeführt werden. In analoger Weise wird Kalium dargestellt.

Da der Preis des Aluminiums bis jetzt völlig vom Natrium abhängig war, so kann CASTNERS Verfahren für die billige Darstellung des Aluminiums von gröfster Tragweite werden. Der Preis des Aluminiums betrug 30 bis 40 M. für 0,5 ko während nach CASTNER dasselbe in Zukunft wohl für 15 M. auf den Markt gebracht werden kann. (*Dingl. polytech. Journ.* **265.** S. 595.) RAUPENSTRAUCH.

Reinigung des Schwefelwasserstoffs von Arsenwasserstoff. Um reinen Schwefelwasserstoff darzustellen, sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, die meist darauf hinauslaufen, das übliche Schwefeleisen durch andre Sulfide zu ersetzen. O. JACOBSEN gibt nun ein einfaches Verfahren an, nach dem es möglich ist, den auf gewöhnliche Weise aus Schwefeleisen erhaltenen Schwefelwasserstoff von Arsenwasserstoff zu befreien. Das Verfahren, welches allen Anforderungen entsprechen soll, gründet sich auf die längst bekannten Thatsachen, dafs Arsenwasserstoff und Jod sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit zu Arsenjodür und Jodwasserstoff umsetzen, während Schwefelwasserstoff auf festes oder in starker Jodwasserstoffsäure gelöstes Jod überhaupt nicht einwirkt. Das einigermafsen trockene, rohe Schwefelwasserstoffgas wird über etwas festes Jod geleitet, bevor es durch Wasser gewaschen wird. 2 bis 3 g Jod genügen vollständig, um einen selbst tagelang andauernden Strom des aus den gewöhnlichen arsenhaltigen Materialien entwickelten Schwefelwasserstoffs mit voller Sicherheit jede Spur von Arsenwasserstoff zu entziehen. Man verteilt das gröblich zerriebene, lufttrockene Jod schichtweise zwischen Glaswolle, mit welcher ein 30—40 cm langes, ziemlich enges Glasrohr locker gefüllt wird. Das Jod vollständig auszutrocknen empfiehlt sich nicht. Handelt es sich etwa um die Reinigung von Wasserstoffgas, so läfst man dieses nach der Behandlung mit Jod noch über Glaswolle streichen, die mit konz. Jodkaliumlösung benetzt ist, und wäscht schliefslich mit Kalilauge. (*Berichte d. deutsch. chem. Ges.* **20.** 1999.) RAUPENSTRAUCH.

Menthon, $C_{10}H_{18}O$, ist nach Dr. BECKMANN, Leipzig, in allen Pfefferminzölsorten vorhanden und kommt noch in den Rückständen der Mentholfabrikation mit 60 p. z. vor, während die restierenden 40 p. z. Menthol ($C_{10}H_{20}O$) sind; ersteres siedet bei 211, letzteres bei 206° C. Durch Hydroxylamin und verd. Schwefelsäure kann das Menthon in Oximidomenthon übergeführt und vom Menthol getrennt werden.

Ebenso geht Menthon in ätherischer Lösung durch theoretische Mengen von Natrium in der Kälte in Menthol über, wodurch der bittere Geschmack mancher Pfefferminzölearten zerstört wird, der nur vom Menthon herstammt, während alles Menthon in Menthol übergeht; die Öle werden somit verbessert. (*N. V.* v. 21/9. 1887. *Pharm. Ztg.* **32.** 543.)
HUGO BORNTRÄGER.

Jodol ist nach F. HIRSCHSOHN (*Pharm. Zeitschrift f. Rufsland.* 1887. 513) in den meisten ätherischen Ölen sehr leicht löslich, welche Eigenschaft indessen bei den einzelnen dieser Öle verschieden ist. Der Verfasser benutzt diese Verschiedenheit zur Gruppierung der Öle. (*Pharm. Ztg.* **32.** 545—546.) HUGO BORNTRÄGER.

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Eine neue Methode der Salicylsäurebestimmung in Wein u. s. w. hat Mr. INCE gelegentlich der British Pharmaceutical Conference empfohlen. Um die Bestimmung in reiner und neutraler Lösung vornehmen zu können, schlägt I. vor, die Flüssigkeit der Destillation zu unterwerfen und im Destillat die Salicylsäure zu bestimmen. Es werden 210 ccm Wein, den man mit 10 ccm verd. Schwefelsäure angesäuert hat, destilliert. Die ersten 50 ccm werden verworfen, während mit den zweiten und dritten 50 ccm die Bestimmung ausgeführt wird. Als Reagens dient Eisenchlorid (spez. Gew. 1,001). Eine Normalsalicylsäurelösung, mit demselben Reagens behandelt, dient zum Vergleich der Farbenintensität. Da beim Destillieren nur der achte Teil der Salicylsäure ins Destillat übergeht, so ist das Produkt mit 7,69 zu multiplizieren. Der Salicylsäuretiter wird aus 2,4 g Salicylsäure mit 1000 ccm dest. Wasser dargestellt. 1 ccm der Lösung entspricht einem Gramm Salicylsäure in 20 Unzen, wenn 210 ccm Wein zur Untersuchung angewandt werden. (*Pharm. Ztg.* No. 76). RAUPENSTRAUCH.

Phosphatieren des Weines. HUGOUNENCY empfiehlt (*Journ. de pharm. et de chimie.* 1887. 124.) statt des Gipsens das Phosphatieren der Weine. Es besteht in einem Zusatz von gefälltem Calciumphosphat, welches eine rasche Klärung bewirkt und den Geschmack nicht ungünstig beeinflufst. Der phosphatierte Wein zeigt einen höheren Phosphorsäuregehalt (bis 0,25—0,27 g im Liter) als normaler. Die Asche wird nicht erhöht. (*Pharm. Centralh.* 1887. 532.) RAUPENSTRAUCH.

Saccharin. Die Fabrik SALBKE-WESTERHÜSEN gibt in einem Zirkular Anleitung zur Darstellung von Schnäpsen, feinen Likören und dergleichen mit einem Gemisch von Saccharin und Stärkesirup. Die Vorschrift zur Bereitung von Himbeersirup ist folgende: „Nach

nachstehend gegebener Vorschrift zu Himbeersirup lassen sich alle übrigen Fruchtsirupe bezüglich der Mengenverhältnisse leicht bereiten. Steht frischer Himbeersaft zur Verfügung, so gebe man 32 l in einen Kupferkessel. Mit Sprit konservierter Saft muſs durch vorsichtiges langsames Erwärmen, event. Abziehen desselben auf der Destillierblase davon befreit werden. Zu genanntem Quantum reinen, event. spritfreien Saftes gebe man 8 l Kirschsaft, erwärme sodann bis nahe zum Sieden und füge 60 ko Stärkesirup zu. Nach vollständigem Auflösen des letzteren lasse man einmal aufkochen und schäume sodann recht sauber ab. Nunmehr gebe man 140 g Saccharin dazu und lasse ganz gelinde sieden, bis dasselbe vollständig gelöst, und setze zum Schluſs 100 g Zitronensäure zu. Da das Aroma des Himbeersaftes flüchtiger Natur ist, so vermeide man allzu langes und heftiges Kochen und fülle den heiſsen Sirup sogleich auf ein geeignetes Faſs."
(*Pharm. Centralh.* 1887. 532.) RAUPENSTRAUCH.

Kleine Mitteilungen.

In Oranienburg bei Berlin wird von einer bedeutenden Aktiengesellschaft ein groſses Etablissement aufgeführt, in welchem Produkte der trockenen Destillation des Holzes gewonnen werden sollen. Das Werk besitzt bereits zwei Schornsteine, sowie eigne Schienenverbindung mit der Eisenbahn und der Havel.

Als Preisarbeit der HAGEN-BUCHHOLZ-Stiftung für Apothekergehilfen ohne Staatsexamen pro 1887/88 ist folgendes Thema angegeben: „**Über Darstellung des Emetins aus der Ipecacuanhawurzel** mit besonderer Berücksichtigung eines Verfahrens, welches leichte Ausführbarkeit mit genügender Sicherheit verbindet, um dem Apotheker in den Stand zu setzen, beim Einkauf der Droge eine Gehaltsprüfung vorzunehmen." Die Arbeiten sind ohne Namen, mit Motto an Herren Apotheker Dr. WIMMEL-Hamburg bis 15. Juli 1888 franko einzusenden.
(*Pharm. Ztg.* **32.** 591.) HUGO BORNTRÄGER.

Ein Haarfärbmittel, „Règne végétale", enthält nach Prof. Dr. KÄMMERER essigsaures Blei, ein andres, „Extrakt denoix", nach demselben Kaliumbleioxyd.
(*Pharm. Ztg.* **32.** 592.) HUGO BORNTRÄGER.

Kohlenbiskuits von der Wurzener Kunstmühle vormals F. KRIETSCH, Wurzen in Sachsen dargestellt, enthalten nach Herrn Apotheker F. WILKENS 10 p. z. vegetabilische Kohle[1] und werden nach Vorschrift des Herrn Hofapotheker Dr. CARON-Dresden angefertigt. (*Pharm. Ztg.* **32.** 601.) HUGO BORNTRÄGER.

[1] Der Gehalt an leichtlöslichem Kohlenstoff liefert den Beweis, daſs der Mensch ebenso wie die Pflanze nicht allein Stickstoff, Phosphorsäure, Albumin und Kohlenhydrate, sondern auch leichtlöslichen Kohlenstoff zur Nahrung bedarf. Auf sandigem Boden ist für die Pflanze sogar nach meinen Versuchen der leichtlösliche Kohlenstoff wichtiger als die obigen Körper, indem dadurch der Boden dauernd verbessert wird. HUGO BORNTRÄGER.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von J. F. **Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 47. VII. Jahrgang. 27. November 1887.

Vereinsnachrichten.

Entsprechend dem Beschlusse der letzten Generalversammlung berufe ich mit Zustimmung des Vorstandes die von mir am 4. September d. J. auf unbestimmte Zeit verschobene heurige ordentliche Generalversammlung auf Sonntag den 27. November a. c. nach Frankfurt a/M.

Tagesordnung.

1. Bericht des Vorsitzenden über den Stand der Vereinsangelegenheiten und Erledigung der durch die Satzungen vorgeschriebenen Maſsnahmen.
2. Beschluſsfassung über Anträge des Vorstandes bezw. innerer und äuſserer Reform des Vereins, entsprechend den, in dem an die sämtlichen Vereinsmitglieder gesandten Rundschreiben des Vorsitzenden vom 1. November d. J. niedergelegten Ansichten.

Die Versammlung findet im Börsen-Restaurant statt. Beginn 11 Uhr. Event. Vorbesprechungen ebendaselbst.

Wiesbaden, den 15. November 1887. Der Vorsitzende

Schmitt.

Zum Eintritt in den Verein haben sich gemeldet:

Herr Dr. V. Gerlach, Hülfsarbeiter im Schmittschen Laboratorium zu Wiesbaden.

„ „ H. Rueben, desgl.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über die Eigenschaften einiger Allylbiguanidderivate teilt ALOIS SMOLKA folgendes mit.

Allylbiguanidkupfersulfat $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.H_2SO_4$ ist wasserfrei, kristallisiert bei 100° C in karminroten Körnern, in der Kälte in rosenroten, Nadeln, mit 1 Molekül Kristallwasser. Das entwässerte Salz ist stark hygroskopisch, in Wasser fast unlöslich. In saurem Wasser löst es sich blau auf, ebenso in alkalisch reagierenden Flüssigkeiten, nur wird alsdann durch Zersetzung die etwas leichter lösliche Kupferbasis gebildet. Mit Barytsalzen erwärmt fällt $BaSO_4$, und die Flüssigkeit nimmt infolge aufgelösten Kupfersalzes eine dunkelviolette Farbe an.

Allylbiguanidkupferchlorhydrat $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HCl+2H_2O$ kristallisiert in rosenroten himbeerartigen Aggregaten, ist in Wasser mit dunkelviolettroter Farbe leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Dieselbe wird in wässeriger Lösung durch Sulfate, Karbonate, Phosphate, Borate, Silikate, Oxalate und fixe Alkalien rosarot gefärbt. Ferrocyankalium fällt; auch Zink reduziert alles Kupfer.

Allylbiguanidkupfernitrat $(C_5H_{10}N_5)_2Cu.2HNO_3$ ist wasserfrei, stellt dunkelrote Krusten dar, die in Wasser löslich sind. Die violette Lösung zeigt die Reaktionen der vorigen Verbindung. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Auf Platin erhitzt verglimmt es lebhaft zu Kupferoxyd.

Allylbiguanidkupfer $(C_5H_{10}N_5)_2Cu$ ist wasserfrei, stellt rosenrote Nadeln dar, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich sind. Die Lösung fällt die Chloride von Mg, Zn, Cu, Fe als Hydroxyde, sie zieht ferner begierig Kohlensäure aus der Luft an und verwandelt sich dadurch in feinkristallinisch ausfallendes Allylbiguanidkarbonat. Beim Glühen entsteht Kupferoxyd.

Neutrales Allylbiguanidsulfat $(C_5H_{11}N_5)_2.H_2SO_4+{}^1/_2H_2O$ kristallisiert in wasserhellen Prismen, verwittert nicht an der Luft, ist in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich und reagiert neutral. Beim Erhitzen entstehen, wie bei voriger Verbindung, nach Allylamin riechende Dämpfe.

Saures Allylbiguanidsulfat $(C_5H_{11}N_5).H_2SO_4+{}^1/_2H_2O)$ kristallisiert schwer aus, zieht leicht Feuchtigkeit an, reagiert sauer und ist in Alkohol unlöslich. In der Hitze zeigt es dasselbe Verhalten wie das vorige.

Neutrales Allylbiguanidchlorhydrat $(C_5H_{11}N_5).HCl$ ist wasserfrei, stellt durchsichtige Prismen dar, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die Lösung ist neutral. Mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform erwärmt entsteht Allylkarbylamin. $PtCl_4$ fällt nicht. Beim Erhitzen obige Reaktion.

Saures Allylbiguanidchlorhydrat $(C_5H_{11}N_5).2HCl$ ist wasserfrei, kristallisiert aus Alkohol in wasserhellen, kleinen, leicht zerfliefslichen Prismen. Es ist in Wasser leicht löslich und reagiert sauer. Die Erscheinungen in der Hitze sind die oben erwähnten.

Allylbiguanid $C_5H_{11}N_5$ selbst ist in Wasser löslich, reagiert stark alkalisch, absorbiert lebhaft Kohlensäure, ist eine starke Basis, fällt Metalloxyde als Hydrate. Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erwärmt entsteht gleichfalls Allylkarbylamin. Weinsäure sowie Platinchlorid fällen nicht. (*Monatshefte f. Chemie.* **8.** 380—390.)

HUGO BORNTRÄGER.

Über die Eigenschaften einiger pikraminsaurer Salze berichtet derselbe Autor wie folgt:

Pikraminsaures Natrium $Na(C_6H_4N_3O_5)+H_2O$ stellt dunkelrote kristallinische Krusten dar, die Kristallwasser enthalten. Beim Erhitzen entweicht dasselbe, alsdann tritt bei schnellerem Erhitzen heftige Explosion ein. Das Salz ist in heifsem Wasser sehr leicht löslich.

Pikraminsaures Magnesium $Mg(C_6H_4N_3O_5)_2+3H_2O$ in Form dunkelroter Blättchen, ist in Wasser leicht löslich.

Pikraminsaures Zink $Zn(C_6H_4N_3O_5)_2+H_2O$ ist ein gelbes Pulver aus feinen Nadeln bestehend, wasserfrei, grün gefärbt und in Wasser schwer löslich.

Pikraminsaures Cadmium $Cd(C_6H_4N_3O_5)_2+H_2O$ stellt gelbgrüne Nadeln dar, die beim Erhitzen auf 140° C. erst grün, dann braun werden; in Wasser ist es kaum löslich.

Pikraminsaures Quecksilberoxydul $Hg_2(C_6H_4N_3O_5)_2$ ist wasserfrei, zinnoberrot, in Wasser unlöslich und in der Hitze leicht zersetzlich (schon bei 120° C.).

Pikraminsaures Quecksilberoxyd $Hg(C_6H_4N_3O_5)_2+H_2O$ ist ein ockergelbes Pulver, wird beim Erhitzen braun und ist in Wasser schwer löslich.

Pikraminsaures Blei $Pb(C_6H_4N_3O_5)_2$ stellt rotbraune Nadeln dar, die sich in heifsem Wasser mit rubinroter Farbe lösen. Das Salz ist wasserfrei.

Pikraminsaures Mangan $Mn(C_6H_4N_3O_5)_2+2H_2O$ kristallisiert in dunkelgrünen glänzenden Nadeln in himbeerartigen Aggregaten, die zerrieben ein braunrotes Pulver darstellen und sich in Wasser mit blutroter Farbe auflösen.

Pikraminsaures Kobalt $Co(C_6H_4N_3O_5)_2$ ist wasserfrei, erbsengelb, in Wasser fast unlöslich.

Pikraminsaures Nickel $Ni(C_6H_4N_3O_5)_2$ ist wasserfrei, dunkelolivengrün, bei 145° C. braungrün werdend, in Wasser unlöslich.

Sämtliche Salze der Pikraminsäure sind gefärbt und explodieren bei rascher Erhitzung. (*Monatshefte f. Chemie.* **8.** 391—398.)

HUGO BORNTRÄGER.

Zur Kenntnis der Thiohydantoïne teilt R. ANDREASCH, Graz, folgendes mit.

α-Dimethylthiohydantoïn $C_5H_8N_2SO$ kristallisiert in farblosen Prismen, die in Wasser, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind (Schmelzpunkt bei 71° C.). Die Verbindung sublimiert unzersetzt, riecht nach Nikotin und Sulfokörpern.

Imidokarbaminthioisobuttersäureanhydrid $C_5H_8N_2SO$ kristallisiert in Tafeln, dekrepitiert und verkohlt beim Erhitzen (Schmelzpunkt bei 242° C.), ist in Alkohol und heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Mit Lauge gekocht entsteht Cyanamid und Thioisobuttersäure, was durch Eisenchlorid in Gestalt einer braunroten Fällung nachzuweisen ist. Durch Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kali und darauffolgende Behandlung mit Barythydrat entsteht Harnstoff und α-Sulfonbuttersäure $C_4H_8SO_5$, deren Barytsalz aus wässeriger Lösung durch Alkohol in Form seidenglänzender Nadeln dem Koffeïn ähnlich auskristallisiert.

β-Dimethylthiohydantoïn $C_3H_2(CH_3)_2N_2SO$ kristallisiert in langgestreckten Blättchen, ist in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich; auf dem Platinblech erhitzt verkohlt es unter Entbindung von nach Merkaptan riechenden Dämpfen. Der Schmelzpunkt liegt bei 114° C. Durch Oxydation, wie bei der α-Verbindung, entsteht Harnstoff nebst Cyanamid.

Amidinthiozimtsäure, Imidokarbaminthiozimtsäure (Benzylidenthiohydantoïnsäure) $C_{10}H_{10}N_2SO_2$ kristallisiert in weifsen Nadeln, ist in Wasser unlöslich, dagegen in Natronlauge und Essigsäure; entwickelt mit Natronlauge gekocht Bittermandelölgeruch und liefert mit salzsaurem Phenylhydrazin erwärmt einen in gelben Nadeln kristallisierenden noch unbekannten Körper. (*Monatshefte f. Chemie.* **8.** 408—424.)

Hugo Bornträger.

Das ätherische Öl von Allium nasinum L. besteht nach Semmler zum gröfsten Teil aus Vinylsulfid, aufserdem enthält es ein Polysulfid des Radikals Vinyl, ein Merkaptan und einen Aldehyd. Das rohe Öl liefert mit Kalium reines Vinylsulfid. (*Liebigs An.* **241.** 149.)

Hugo Bornträger.

Rhodanwasserstoff läfst sich nach Klason am besten mit einer ungefähr 1/10 normal- Kaliumpermanganatlösung maafsanalytisch bestimmen. Die Rhodanwasserstoffsäure geht dabei in Blausäure und Schwefelsäure über. Salzsäure stört die Reaktion nicht. Sehr genaue Resultate. (*Journ. f. prakt. Chem.* 1887. No. 13.)

Hugo Bornträger.

Kaukasische Krappwurzel enthält nach C. Liebermann und O. Bergami 0,1 p. z. Ruberythrinsäure, welche in zitronengelben Nädelchen kristallisiert, die bei 258° C. schmelzen. Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich und von zinnoberroter Farbe. Die Säure hat die Formel $C_{26}H_{28}O_4$ und ist mit der Rubiansäure von Schunk identisch. Bei der Inversion liefert sie rechtsdrehenden Traubenzucker. (*Berl. Ber.* 1887. 2241.)

Hugo Bornträger.

Sparteïn geht nach Felix Ahrens durch Zinn und Salzsäure in eine in Wasser schwerlösliche Base Dihydrosparteïn $C_{15}H_{28}N_2$ über, welche bei 281—284° C. siedet. (*Berl. Ber.* 1887. 2218.)

Hugo Bornträger.

Zur Prüfung des Chinins empfiehlt O. HESSE folgende Methode, welche von KERNER und WELLER im *Archiv der Pharmazie*. Bd. 25. Heft 16 empfohlen ist.

Man läfst das Chininsulfut bei 40—50° C. verwittern, erwärmt ½ Stunde lang 2 g davon mit 20 g destilliertem Wasser im Wasserbade bei 60—65° C. unter kräftigem Umschütteln. Man stellt alsdann das Gefäfs in Wasser von 15° C. ca. 2 Stunden lang, filtriert, bringt vom Filtrat 5 ccm mit soviel Salmiakgeist von 0,96 spez. Gew. zusammen, bis das ausgeschiedene Chinin wieder gelöst ist. Die Menge des Ammoniaks darf eine noch nicht normierte Anzahl ccm nicht überschreiten. (*Pharm. Ztg.* **32.** 569—571.) HUGO BORNTRÄGER.

Erdnüsse enthalten nach H. HAGER 48 p. z. Öl, die Erdnufspresskuchen 10 p. z. Öl, 30 p. z. Proteïnstoffe, 25 p. z. Zucker und Stärkemehl, 21 p. z. Cellulose, 5 p. z. Asche und 8—9 p. z. Feuchtigkeit. Mohnkuchen enthalten nach demselben 30 p. z. Proteinstoffe, 40 p. z. Kohlenhydrate und 6—8 p. z. Öl. Beide sind gutes Hühnerfutter. (*Pharm. Ztg.* **32.** 578—579.) HUGO BORNTRÄGER.

Salpetrige Säure gibt mit salzsaurem Morphin gelbrotes Nitrosomorphin ($C_{17}H_{18}(NO)NO_3+H_2O$), während sie auf essigsaures Morphin kaum oder nur wenig einwirkt. (*Pharm. Ztg.* **32.** 579.)
HUGO BORNTRÄGER.

Zusammensetzung von Wismutlegierungen.

1. Als Metallkitt dienend enthält
   15 Tle. Wismut
   4 „ Zinn
   5 „ Blei
   3 „ Cadmium.
   Schmelzpunkt 56° R.
2. 7 Tle. Wismut
   6 „ Blei
   Schmelzpunkt 65,6° R. (Dem Platin ähnlich in der Farbe.)
3. Klischeemetall 5 Tle. Wismut
   2 „ Zinn
   3 „ Blei
   Schmelzpunkt 73,3° R.
4. Abklatsch-Legierung 2 Tle. Wismut
   1 Tl. Zinn
   1 „ Blei
   Schmelzpunkt 75,2° R.
5. Klempner-Schnelllot 1 Tl. Wismut
   2 Tle. Zinn
   1 Tl. Blei
6. Kattundruckform-Legierung 1 Tl. Wismut
   1 „ Zinn
   1 „ Blei
7. Legierung zum Münzen-Abziehen 6 Tle. Wismut
   3 „ Zinn
   13 „ Blei

(*Dampf.* **4.** 649.) HUGO BORNTRÄGER.

Zusammensetzung des Holzgeistes und der Pyridinbasen zu Denaturierungszwecken. Der Holzgeist soll nicht mehr als schwach gefärbt, sein spez. Gew. bei 15° C. nicht über 0,840 sein, unter 75° C. müssen mindestens 90 Vol. p. z. überdestillieren. Mit Wasser soll er sich klar mischen lassen. Der Minimalgehalt an Aceton soll 30 p. z., der an Brom entfärbenden Stoffen 3—4 p. z. betragen.

Das Pyridinbasengemisch soll gleichfalls wenig gefärbt sein, nicht mehr als 10 p. z. Wasser, mindestens 90 p. z. unter 140° C. siedende Stoffe enthalten und frei von Mineralbestandteilen, sowie in Wasser ohne starke Trübung löslich sein. (*Pharm. Ztg.* **32.** 582.)

HUGO BORNTRÄGER.

Basische Manganate werden nach A. JOLLES durch oxydationsfähige Körper nicht reduziert, im Gegensatze zu den normalen Manganaten. (*Pharm. Ztg.* **32.** 585.) HUGO BORNTRÄGER.

Morphin von Narkotin zu trennen empfiehlt DIETERICH die Alkaloidsalzlösung mit Ammoniak zu versetzen, das ausgefällte Narkotin sofort abzufiltrieren, weiteres Ammoniak zuzusetzen und das Morphin auskristallisieren zu lassen. Alsdann schüttelt man aus dem Filtrate der Kristalle das noch gelöste Morphin mit Chloroform oder Essigäther aus. (*Pharm. Ztg.* **32.** 549—550.) HUGO BORNTRÄGER.

DENNER, Marburg, fand in einer Vanillenschote 4,3 p. z. **Vanillin**, im Vanillon 0,18 p. z. Aldehyde, die zumeist aus Vanillin bestanden; Benzaldehyd war abwesend. (*Pharm. Ztg.* **32.** 550.)

HUGO BORNTRÄGER.

Benzaldehyd im Aq. Amygdalarum bestimmt derselbe mit einer Lösung von 10 g Phenylhydrazin und 10 g Eisessig im Liter Wasser. Gewichtsanalytisch bestimmt, wägt man das bei 100° C. getrocknete Benzyliden-Phenylhydrazin; maſsanalytisch titriert man mit Natriumthiosulfat zurück, nachdem man mit obiger Phenylhydrazinsäure gefällt und dann mit Jodlösung im Überschusse versetzt hat, wodurch aus dem Phenylhydrazin Stickstoff und Jodbenzol entsteht. (*Pharm. Ztg.* **32.** 550.)

HUGO BORNTRÄGER.

Die Zusammensetzung eines Zersetzungsproduktes des Maschinenöles in dem hohlen Kolben einer Dampfmaschine gibt JACQUOT nach einer Analyse der École des Mines folgendermaſsen an:

Fettstoffe	13,60	p. z.
In Benzin lösliche kohlenstoffhaltige Stoffe	3,80	„
Eisenoxyd	73,80	„
Manganoxyd	0,60	„
Silicium	3,66	„
Kalk	1,20	„
Wasser	2,00	„

Dieser Körper, in Gestalt eines braunen Pulvers, entwickelt unter

Luftabschlufs erhitzt Gase, die sich an der Luft von selbst entzünden, er ist daher sehr explosiv und gefährlich und hat bereits mehrere Explosionen verursacht. (*Dampf.* **4.** 597.) HUGO BORNTRÄGER.

Über die Chinaalkaloide teilte Dr. TSCHIRCH, Berlin, in der Naturforscherversammlung vom 20/9 1887 zu Wiesbaden mit, dafs dieselben besonders reichhaltig in dem Inhalt der Zellenrinde und speziell in erneuerten Rinden vorkommen. Nach Absterben der Zellen wird das Alkaloid von der Membran aufgesaugt. (*Pharm. Ztg.* **32.** 541.)
HUGO BORNTRÄGER.

Von den bekannten **Reagenspapieren** ist nach DIETERICH-Helfenberg das Lackmus- und Curcuma-Papier am empfindlichsten. Derselbe empfiehlt die Papiere vor der Imprägnierung mit dem Farbstoffe mit verdüntem Salmiakgeiste zu behandeln und zu trocknen, um sie neutral zu machen. (*Pharm. Ztg.* **32.** 550—551.) HUGO BORNTRÄGER.

Äther enthält nach Dr. POLACK-Breslau stets Vinylverbindungen-Vinyläther $(C_2H_3)_2O$. (*Pharm. Ztg.* **32.** 551.) HUGO BORNTRÄGER.

Narkotische Extrakte behandelt BECKURTS-Braunschweig zur Bestimmung der Alkaloide mit Alkohol, Wasser, Ammoniak, schüttelt dann 3 mal mit Chloroform aus, destilliert das getrennte Chloroform ab, und titriert dann nach Lösung in 1/10-Normalsalzsäure mit 1/100-Normalnatronlauge und Kochenille. (*Pharm. Ztg.* **32.** 551—552.)
HUGO BORNTRÄGER.

Bestimmung von Arsen als Pentasulfid, von M. CAY. Vf. empfiehlt für die Bestimmung von Arsen in Arsenaten folgendes Verfahren: Die Lösung, welche 0,1—0,3 g Arsen enthält, wird in eine Flasche mit gut passendem Korke, die etwa 200 ccm fafst, gebracht, hierauf mit Salzsäure angesäuert, beinahe voll mit destilliertem Wasser gefüllt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, der Kork eingesetzt und fest gemacht und so eine Stunde lang auf das Wasserbad gesetzt. In dieser Zeit fällt alles Arsen als As_2S_5 aus, ohne mit Schwefel verunreinigt zu sein, wie die zahlreichen Versuche des Vf. bewiesen. (*Amer. Chem. Journ.* **9.** 174—179.) M. RIPPER.

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Zur Denaturierung des Branntweines wird ein Gemisch von 2 Tln. Holzgeist und 1 Tl. Pyridinbasen vorgeschlagen. Hiervon sollen pro Hektoliter Branntwein 3 Liter der Mischung kommen. Das Pyridin C_5H_5N hat ein spez. Gew. von 0,9858 bei 0° C und siedet bei 117° C. (*Pharm. Ztg.* **32.** 544.) HUGO BORNTRÄGER.

Über die Reichert-Meisslsche Butterprüfungsmethode und ihre Anwendbarkeit für die Kontrolle des Handels mit Butter

und deren Ersatzmittel, von Rudolf Wollny. Da die Methode Reichert-Meissl mit vielen Fehlerquellen behaftet ist, wie: Fehler durch Absorption von CO_2 während der Verseifung, beträgt bis + 10 p. z. Fehler durch Ätherbildung bei der Verseifung, bis zu + 8 p. z. Fehler durch Ätherbildung bei der Destillation, bis zu + 5 p. z., Fehler durch die Kohärenz der Fettsäuren bei der Destillation, bis zu 30 p. z. (im extremsten Falle) und endlich Fehler durch Verschiedenheit in Form und Gröfse der Destillationsgefäfse und der Zeitdauer der Destillation, bis zu + 5 p. z., ist nach Vf. die Methode gänzlich unbrauchbar. Vf. modifiziert daher das Verfahren wie folgend: 5 p. z. ausgeschmolzenes, klar-filtriertes Butterfett werden in einem Kolben von 300 ccm Inhalt (runde Form, Halslänge 7—8 ccm, Halsweite 2 ccm) genau abgewogen. 2 ccm 50 p. z. Natronlauge, unter Kohlensäureabschlufs aufbewahrt und abgemessen, und 10 ccm 96 Vol.-p. z. Alkohol hinzugefügt. Diese Mischung wird bei 100 °C eine Viertelstunde lang am Rückflufskühler erhitzt. Hierauf wird der Alkohol abdestilliert (bei geschlossenem Kolben) und 100 ccm destilliertes Wasser hinzufügt. Der Kolben bleibt dann noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, bis die Seife sich vollkommen gelöst hat, wobei der Kolben gegen Kohlensäurezutritt geschützt sein mufs. Nachdem man zu der heifsen Seifenlösung 40 ccm Schwefelsäure (25 ccm engl. Schwefelsäure auf 1 l Wasser) und zwei erbsengrofse Bimssteinstücke gegeben hat, werden sofort 110 ccm abdestiliert. (Das auf den Kolben aufzusetzende Kugelrohr hat folgende Dimensionen: 0,7 cm weit, 1 cm über dem Kork, die Kugel von 2—2,5 cm Durchmesser, hierauf unmittelbar im stumpfen Winkel umbiegt, in dieser Richtung 5 cm lang verläuft und nochmals schräg nach unten umbiegt.) Davon werden 100 ccm abfiltriert, in einem Becherglase mit 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (0,5 g auf 1 l 50 p. z. Alkohol) versetzt und mit $^1/_{10}$-Normalbarytlösung zur Rotfärbung titriert, in den 100 ccm Mefskolben zurückgegossen, wo Entfärbung eintritt, und nun genügen 1—2 Tropfen, um wieder die Rotfärbung hervorzurufen. Aus der Differenz der verbrauchten und mit 1,1 multiplizierten Kubikzentimeter mit denen, welche ein Versuch ohne Fett ergab (nie mehr als 0,33 ccm), ergibt sich die Beschaffenheit des Fettes. (*Milchztg.* **16.** 609—13, 630—33, 651—53, 669—74; durch *Chem. Central-Blatt.* 1887. No. 45. 1271.)

M. RIPPER.

7. Agrikulturchemie.

Die Zuckerrüben-Düngungsversuche von Müller ergaben (für das Jahr 1886) das unerwartete Resultat, dafs die künstlichen Düngungsmittel, insbesondere Phosphate, auf den Zuckergehalt der Rüben ohne Wirkung waren, indem die Rüben der nicht gedüngten Felder denselben Zuckergehalt zeigten, wie die der gedüngten. (*Ztschr. f. Zuckerindustrie* 1887. 37. 768.)

M. RIPPER.

Eisenvitriol in der Landwirtschaft. Nach den Ergebnissen der Untersuchungen des Dr. A. B. Griffits zerstört das Eisenvitriol

das in Grasländereien häufig vorkommende Moos vollständig ohne das Gras selbst auch nur im mindesten anzugreifen. Nach Angabe von MARGUERITE-DELACHARLONNY in Paris genügen 250 bis 350 kg $FeSO_4$ für ein Hektar. Das Eisenvitriol vernichtet gleichfalls schmarotzende Pilze und Schwämme; und Versuche werden augenblicklich angestellt, den Wert desselben als Dünger für Wein verwendet festzustellen. (*Engineering*. 1887. 261.) K.

Um Beschädigungen von Garten- und Feldgewächsen durch Hüttenrauch nachzuweisen, wurden von E. FRICKE Blätter von verschiedenen Pflanzen nach dem Verfahren von KÖNIG untersucht. In 1000 Tln. wasser- und sandfreier Blattsubstanz wurden nachstehende Mengen Schwefelsäure (SO_3) gefunden:

	gesund	krank
Bohnen	6,119	6,561
Buchweizen	5,175	5,880
Gras	7,105	8,336
Roggen	3,684	5,610
Weizen	2,179	4,412
Kohl	27,29	30,843
Hafer	2,926	6,788
Kartoffeln	13,00	17,500

Kartoffeln zeigten sich demnach am widerstandsfähigsten gegen schwefelige Säure. (*Landw. Vers.-Stat.* **34.** 277.) RIPPER.

8. Pharmazie.

Die antiseptische Lösung REMYS besteht aus: Quecksilberbijodid 0,05 g, Alkohol 30,0 g, Wasser 1000 g. (*Pharm. Centralh.* 1887. S. 532.) RAUPENSTRAUCH.

Das Lily of the Valley-Parfüm. Zur Bereitung dieses Parfüms wird das folgende Rezept angegeben:

Jasminextrakt	100,0
Ylang Ylangextrakt	15,0
Kardamom	5,00
Irisöl	10 Tropfen.

Wenn der Kardomomgeruch zu vorherrschend, ist derselbe mit Jasminextrakt abzuschwächen. (*Scientific Amer.* **84.** 1887). K.

Stenokarpin. Unter diesem Namen wird ein Alkaloid in den Handel gebracht, welches aus den Blättern eines Baumes gewonnen wurde, dessen botanischer Name nicht festgestellt ist. Da er der Acacia stenocarpo ähnlich ist, wurde das Alkaloid „Stenokarpin“ benannt. Dasselbe besitzt wie das Kokain lokalanästhesierende Eigenschaften, erweitert aber auch die Pupille. Nach Einträufelung von 2—4 Tropfen

einer 2 prozentigen Lösung wurden verschiedene Augenoperationen ausgeführt. Die Cornea und Conjunctiva bleibt etwa 20 Minuten lang vollständig unempfindlich; außerdem tritt allmählich eine Erweiterung der Pupille ad maximum ein, die weder auf Licht noch auf Akkommodation mehr reagiert. Die Spannung des Bulbus wird herabgesetzt. Durch das Mittel wird auch die Nasenschleimhaut anästhetisch gemacht. Die mydriatische und druckherabsetzende Wirkung im Auge wird der Substanz einen Platz in der Augenheilkunde verschaffen. (*Pharm. Ztg.* No. 79.) RAUPENSTRAUCH.

Elixir simplex besteht nach F. GOLLER-Wiesbaden aus:
8 Fl. Unzen Spiritus
8 „ „ Aq. cinnam.
8 „ „ Syr. simpl.
6 „ „ Aq. font.
1 „ „ Tr. cort. aur. res.
2 „ „ Tr. cardam. cps.
2 „ Drachmen Tr. Vanillae
2 g Karmin.
Liqu. ammon. Caust. q. s. und etwas Calc. carb. Nach einigen Stunden wird dieses Gemisch filtriert. (*Pharm. Ztg.* **32.** 554.)
HUGO BORNTRÄGER.

Peptic oder Dinner pills bestehen aus 1—2 g Ipecac. pulv., 1—2 g Nucis Vom. pulv., 1—2 g Pip. nig. pulv., 1 g Extr. Gentian.; Kopfwehpillen aus aa. 1 g Extr. Jalap., Kalomel, ca. 1—3 g Extr. Colocynth., 1—4 g Gambog. pulv.

Purgativpillen aus: 1 g Capsicum pulv., 1—2 g Pil. coloc. Co. (*Pharm. Ztg.* **32.** 591.) HUGO BORNTRÄGER.

Kautschukpflaster besteht nach Dr. ELMONDSON aus 2 Tln. gereinigtem Kautschuk, 1 Tl. Burgunderharz und 1 Tl. Olibanum. *Chem. and Drugg.* August 1887.) HUGO BORNTRÄGER.

Litteratur.

Die Technologie der Fette und Öle der Fossilien u. s. w., von Dr. C. SCHAEDLER. Mit zahlreichen Textillustrationen und mehreren Tafeln. Leipzig 1884—1887. BAUMGÄRTNERS Verlag.

Vorliegendes Werk, das nun mit der letzten (siebenten) Lieferung vollständig erschienen ist, muß als eine Vervollständigung der nach dieser Richtung hin stiefmütterlich behandelten Litteratur angesehen werden. Will man einen kurzen Überblick über das ganze Werk gewinnen, so muß man zunächst das Kapitel über das allgemein Geschichtliche, dann jene über den Begriff und das Vorkommen der Fossilien, über die jetzt herrschenden Theorien für die Bildung und den Ursprung der Fossilien, ferner das in hohem Grade sachgemäß

behandelte Kapitel der allgemeinen Betrachtungen über die chemische Zusammensetzung, die Konstitution und die physikalischen Eigenschaften der Fossilien genauer durchstudieren, um zu ermessen, mit welchem Aufwand an geistiger und physischer Anstrengung und mit welcher dankenswerten Genauigkeit Verfasser vorgegangen ist.

Die Abschnitte über Gewinnung und Verwertung des Erdöls und der homologen Verbindungen, sowie jener über die Abfallstoffe werden gewifs von allen einschlägigen Industriellen und Sachverständigen die entsprechende Beachtung finden.

Im grofsen ganzen kann ich mich hierbei auf die früheren Besprechungen im *Repertorium* 1885, Seite 52 und 271; 1886 Seite 220, 232 und 542 berufen.

Interessant und hervorhebenswert ist noch die Behandlung des Kapitels „Schmiermittel“, in welchem sowohl die Eigenschaften und Wirkungen letzterer, als auch eine Vergleichung der Schmierfähigkeit animalischer, vegetabilischer und fossiler Fette und Öle eingehend erörtert wird.

Zum Schlusse fügt Verfasser als fünfzehntes Kapitel Prüfungsmethoden für Mineralöle unter Berücksichtigung der Verfälschungen und der Unterscheidungsmerkmale zwischen solchen amerikanischer und russischer Provenienz hinzu.

Letzterer Abschnitt, welcher die analytischen Laboratorien besonders interessieren dürfte, ist eingehend und mit der genügenden Präzision behandelt, so dafs dieses so vorzügliche, die Litteratur in jeder Beziehung ergänzende Werk nicht nur für die industriellen Kreise, sondern auch für jedes analytische Laboratorium, das auch nur hier und da mit Fetten sich zu befassen hat, als notwendiger und unentbehrlicher Behelf zu betrachten sein wird.

Dem Verfasser mufs man Dank wissen, dafs er zu seinen bisherigen Werken ein weiteres ebenso nützliches hinzugefügt hat.

Bein.

Kleine Mitteilungen.

Befestigung von Etiketten auf Zinn. Man nehme 168 g Mehl, 250 g Molasse und 750 g Wasser und koche diese Mischung wie gewöhnlichen Mehlkleister.

Ein zweites Verfahren besteht darin, dafs man mit einer Lösung von 56 g Harz in 500 g Alkohol die betreffende Stelle überstreicht, worauf nach dem Abtrocknen des Alkohols die Etikette wie gewöhnlich aufgeklebt wird. (*Scientific Amer.* 97. 1887.) K.

Amylfirnis. Diese Flüssigkeit ist in jüngster Zeit viel für gewöhnliche Zwecke in Verwendung gekommen ohne welche wissenschaftliche Interesse wach zu rufen. Der Wert derselben hängt von dem grofsen Lösungsvermögen für Pyroxylin ab; gute Schiefsbaumwolle wird bis zur Gallerte aufgelöst, deshalb wird der Firnis auch viel für verschiedende Lacksorten für Messing und Kupfer und bei der Herstellung von Celluloid benutzt.

Seit lange schon wurde das Amylacetat in der Herstellung künstlicher Fruchtessenzen angewandt und hielt sich daher so hoch im Preise, dafs seine Anwendung als ein Lösemittel sich nicht Bahn brechen konnte. In den letzten

Jahren sind in England zwei Patente genommen, das eine in Hinsicht auf das Lösungsvermögen für Schiefsbaumwolle, das andre für gewerbliche Zwecke. Das erstere Patent hält die Flüssigkeit für sehr wichtig bei Herstellung von Firnissen und dafs damit eine Masse hergestellt werden kann, nämlich durch Mischung von 200 Tln. von Nitrocellulose und 600 Tln. Amylacetat, eine Masse von teigartiger Konsistenz, die für alle Zwecke, in denen Celluloid gebraucht wird, verwendet werden kann. Mit einem Zusatz von Rizinusöl, Porzellanerde und einer kleinen Menge gewisser Öle erhält man eine Masse, welche sich zur Erzeugung künstlichen Leders benutzen läfst.

Die in Amerika gebräuchlichste Herstellungsmethode besteht in Erhitzung von essigsaurem Natrium oder Calcium mit Schwefelsäure und Fuselöl. Der Äther destilliert bei 137° C. und hat bei 15° ein spez. Gew. von 0,876 und ist fast unlöslich im Wasser und besitzt aufser den angeführten Eigenschaften noch die der Lösung von Tannin, verschiedener Öle, Harz und Kampfer. (*Scientific Amer.* 84 1887.) K.

Preisermittelung für rohe Diamanten. Für die Preisermittelung roher Diamanten ist es erforderlich das Gewicht derselben nach Karat zu bestimmen. Das Gewicht des Karat bestimmt sich folgermafsen: 1 Diamant grain = 4/5 eines trog grain, da nun 1 trog grain = 67,6 mg ist, so ist 1 Diamant grain = 54,08 mg, ein Karat ist nun gleich 4 Diamant grain, somit gleich 216,32 mg. Hat man nun das Gewicht eines rohen Diamanten in Karat ermittelt, so ist dieses, da für die Bearbeitung des Diamanten gut die Hälfte verschnitten werden mufs, zu verdoppeln, ferner zum Quadrat zu erheben uud mit M. 40,00 zu multiplizieren um den Preis des Diamanten zu bestimmen. Früher galt als Preis allgemein das Quadrat des Karatgewichtes mal M. 40,00, da aber jetzt allgemein der Preis des Diamanten von der Qualität desselben abhängt und sich bestimmt, gilt diese Regel nicht mehr. (*The Engineer.* 291. 1887.) K.

Platinüberzug auf Glas. In dem Museum des Konservatoire des Arts et Mediers wird ein mit einer dünnen Platinschicht überzogener Glasrahmen aufbewahrt welcher die Eigenschaft besitzt ein Spiegelbild klar und deutlich wiederzugeben und anderseits wie gewöhnliches Glas vollständig durchsichtig zu sein. Diese heute in Vergessenheit geratene Erfindung wurde vor einigen zwanzig Jahren von Dodé gemacht und wird nach seinen Angaben folgendermafsen ausgeführt. Platinchlorid wird mit Lavendelessenz innig gemischt; ferner wird ein Flufs hergestellt aus Lavendelessenz, borsauerem Blei und Bleioxyd; diese beiden Gemische werden zusammen gethan und fein gerieben, dann mit einer feinen Bürste auf einer Seite des Glases aufgetragen. Nach dem Trockenen wird das Glas im Ofen bis zur Rotglut erhitzt, wodurch nur das Metall auf dem Glase zurück bleibt, während die übrigen Bestandteile sich verflüchtigen. (*Scientific Amer.* 56. 1887.) K.

Die Verwendung von Talk. Der in Amerika im Handel unter der Bezeichnung „agalite" vorkommende Talk wird dort viel in der Papierfabrikation an Stelle des Kaolin verwendet. Der hohe Glanz des amerikanischen Papieres ist wohl nur der Anwendung dieses Minerals zuzuschreiben. Es ist von faseriger Struktur, unlöslich in Wasser und fettig anzufassen, sein spez. Gew. variiert zwischen 2,22 und 2,56. (*The Engineer.* 91. 1887.) K.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 48. VII. Jahrgang. 4. Dezember 1887.

Vereinsnachrichten.

Zum Eintritt in den Verein haben sich gemeldet:

Herr Dr. V. GERLACH, Hülfsarbeiter im SCHMITTschen Laboratorium zu Wiesbaden.

„ „ H. RUEBEN, desgl.

Original-Abhandlungen.

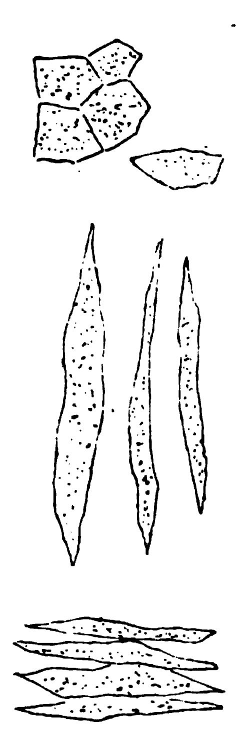
Verfälschung von Pfefferpulver.

In der mir soeben zugekommenen No. 44 des Repertoriums finde ich in einem Referat von HUGO BORNTRÄGER über eine Arbeit von Dr. H. UNGER-Würzburg, betr. die Verfälschung von Pfefferpulver mit Paradieskörnern, die Angabe, daſs diese Fälschung mikroskopisch schwer nachweisbar sei, chemisch indessen mit konz. H_2SO_4 etc.

Dem entgegen muſs ich erwidern, worauf ich bereits voriges Jahr in meinem Jahresbericht[1] hinwies. Es heiſst dort auf Seite 21 unter Pfeffer-Proben:

„Vorgreifend wollen wir hier einer interessanten Pfefferverfälschung gedenken, über welche wir in der vorliegenden Litteratur mit Ausnahme

[1] *2. u. 3. Jahresber.* des *Städt. Laboratorium Heidelberg* für die Jahre 1884/1885. Der Univers. Heidelberg zu ihrem 500jährigen Jubiläum dargebr. von Dr. Th. SACHS, Vorst. d. Städt. Laborator. und amtl. ver. Sachverst. Heidelberg, EMMERLING & Sohn. 1886.



von KÖNIGS *Waaren-Lexikon*. München 1867, gar keine Angaben fanden, und die deshalb ziemlich vereinzelt vorkommen dürfte, wir meinen den Zusatz von gemahlenen Paradieskörnern zu gemahlenem Pfeffer.

Der erheblich billigere Preis der Paradieskörner, 100 ko M. 110.—, gegenüber dem des gemahlenen Pfeffers, 100 ko ca. M. 198.—, mag zunächst Ursache von deren Beimischung sein.

Der Nachweis ist nur mikroskopisch zu führen. Während nämlich die Kleisterzellen des Pfeffers sich kubisch gestaltet (etwa wie Pflastersteine) darstellen, sind jene der Paradieskörner lang, spindelförmig, und zwar bald in Fragmenten reichlich im ganzen Gesichtsfeld verteilt, bald zu Bündeln vereinigt. Neben diesen charakteristischen gelben findet man die nicht minder charakteristischen Saamenschalen der Paradieskörner, welche lebhaft rotbraun glänzend, grubig vertieft, schon dadurch, sowie durch ihren ganzen Bau von den Saamenschalen des Pfeffers aufs deutlichste unterschieden sind."

Heidelberg. Dr. Th. SACHS.
Vorstand des Städtischen chemischen Laboratoriums.

Aus der Technik.

Zur Stellung des Chemikers zum Fabrikgeheimnisse (*Rep. f. anal. Chem.* 1887. No. 41) kann auch ich mich nur dahin erklären, daſs die mit groſsen Opfern seitens der Fabrikanten erkauften Methoden denselben gewahrt werden müssen, und wird dieses jeder anständige Mann auf Ehrenwort auch ohne Konventionalstrafe thun. So ist z. B. mir in früherer Zeit eine sehr schwierige Fabrikation auf Ehrenwort anvertraut worden, und mir nach Ausscheiden selbstredend jede Möglichkeit genommen, davon Gebrauch zu machen, was auch erklärlich und zu billigen ist. Hingegen erinnere ich mich aus meiner frühesten Zeit als Techniker eines Kontraktes, der mit 5jähriger „Karrenzeit" und „1000 Kilometer" abgeschlossen wurde (später auf „200 Kilometer"[1] ermäſsigt), wodurch mir fast die gesamte Industrie abgeschlossen war, obgleich die dort üblichen Methoden zum gröſsten Teile in den ältesten Ausgaben des MUSPRATT zu finden waren. Obgleich, wie ich später merkte, die Chemiker stark wechselten, war auch hier Konventionalstrafe von 20 000 M. sowie

[1] Anzahl der Kilometer, in deren Umkreise man während der „Karrenzeit" in ein Konkurrenzgeschäft nicht eintreten darf.

Ehrenwort vorgesehen, während beim Austritt keinerlei Entschädigungen geleistet wurden. Derartige Kontrakte sind jedenfalls als ein Mifsbrauch des Fabrikgeheimnisses zu bezeichnen und verdammen manche junge strebsame Kraft auf lange Zeit resp. dauernd zur Unthätigkeit, wodurch jedenfalls weder Wissenschaft noch Technik gefördert werden.

Oranienburg im Oktober 1887. HUGO BORNTRÄGER.

Denaturierten Spiritus

zu brennen ist nach meinen Versuchen gefährlich, da besonders halbgefüllte Spirituslampen beim Anzünden leicht explodieren.

Oranienburg. HUGO BORNTRÄGER.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Quantitative Bestimmung des Kalkes in basischen Schlacken, Phosphoriten u. dgl., von H. IMMENDORFF. Vf. nimmt die Fällung des Kalkes mit Ammoniumoxalat ohne Rücksicht auf vorhandene Phosphorsäure und Eisen in schwachsaurer Lösung vor und titriert den Niederschlag mit Permanganat. 25 ccm einer Chlorcalciumlösung (0,0625 g CaO enthaltend) wurden mit Ammoniak im Überschufs versetzt, mit Salzsäure genau neutralisiert (bis eben saure Reaktion eintritt). Hierauf der Kalk in der Hitze mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, mit Wasser auf ca. 500 ccm gebracht, um die geringen Mengen freier Salzsäure noch mehr zu verdünnen. Nach dem Erkalten wurde filtriert, der Niederschlag zuerst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser ausgewaschen, in das Becherglas zurückgespült, in heifser verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Permanganat titriert. Auf diese Art wurden in obigen 25 ccm 0,0624 und 0,0627 g CaO gefunden. Dieselben Resultate erhielt Vf., wenn zu der Chlorcalciumlösung vorher Eisenchlorid und phophorsaures Natrium zugesetzt waren. (*Landw. Vers.-Stat.* **34.** 379.) M. RIPPER.

Verfahren zur Herstellung von Kunsthefe, welche in hochkonzentrierten, aus stärkemehlhaltigen Stoffen hergestellten Branntweinmaischen eine reine alkoholische Gärung bewirkt, von JOH. ERNST BRAUER. Verfahren besteht in der Tötung, bezw. Lähmung der Fäulnisfermente durch Temperatursteigerung des verzuckerten Hefengutes auf mindestens 60° R. und 0,5—1,0 p. z. Schwefelsäurezusatz zur Hefe, zum Schutze vor Bakteriengärung. (*Ztschr. für chem. Ind.* 1887. 20.) M. RIPPER.

Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten, von H. OTTO. Vf. untersuchte zunächst den phos-

phorsauren Kalk, das saure phosphorsaure Eisenoxyd, die saure phosphorsaure Thonerde, ferner die seltener vorkommende phosphorsaure Magnesia und das saure phosphorsaure Manganoxydul.

Entgegen den Untersuchungen von E. ERLENMEYER[1] fand Vf., daſs der saure phosphorsaure Kalk weder schwerlöslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist, noch sich in solchen Lösungen zersetzt. OTTO fand die Löslichkeit des $CaH_4(PO_4)_2$ 1 : 25. Erst beim Erhitzen tritt Zersetzung in $CaHPO_4$ und in freie P_2O_5 ein. —

Von den in Superphosphaten vorkommenden sauren phosphorsauren Verbindungen gehen bei Abwesenheit von Eisenphosphat der phosphorsaure Kalk, die phosphorsaure Thonerde und das phophorsaure Mangan (und Magnesia) unzersetzt in die Wasserlösung über. Ist in dem Superphosphat auch saures phosphorsaures Eisen enthalten, so findet durch das Lösungswasser nicht allein eine Abscheidung von $FePO_4$ statt, sondern es wird gleichzeitig durch das $FePO_4$ ein Teil des sauren phosphorsauren Kalkes mit zersetzt. Das saure Thonerdephosphat bleibt unverändert. So fand Vf. bei einem Superphosphat, welches nach der Magdeburger Vorschrift gelöst wurde (20,0 Superphosphat zu 1000 ccm Wasser):

45,8	p. z.	P_2O_5
1,2	„	SO_3
14,7	„	CaO
0,66	„	Fe_2O_3
1,38	„	Al_2O_3
1,11	„	MgO

daſs durch die sofortige gröſsere Verdünnung der Superphosphatlösung

1,4	p. z.	P_2O_5
0,5	„	CaO
0,66	„	Fe_2O_3

die wasserlöslich waren, abgeschieden wurden. (*Zeitschr. für die chem. Ind.* 1887. 207.) M. RIPPER.

Über den Nachweis der Salpetersäure im Brunnenwasser, von OTTO BINDER. Vf. fand, daſs die geringe Empfindlichkeit und Unsicherheit der Nachweisung von Salpetersäure mit Zink, Schwefelsäure und Jodkaliumkleister nur in der Art der Ausführung liegt, da man 1. kompaktes Zink und 2. überschüssiges Zink nimmt, wodurch einerseits die entstehende salpetrige Säure weiter zu niederen Oxydstufen des Stickstoffs reduziert wird, anderseits wird die Jodstärke dadurch entfärbt. Diese störenden Einflüsse werden durch Anwendung von sehr kleinen Quantitäten Zinkstaub vermieden. Vf. verfährt daher wie folgend:

In etwa 30 ccm Wasser wird eine sehr geringe Menge Zinkstaub, die man mit einer Stahlfederspitze dem Vorratsglase entnimmt,

---

[1] *Ber. deutsch. G.* 1876.

gegeben und gut umgeschüttelt. Hierdurch bleibt oft ein Teil des Zinkstaubes suspendiert. Nun fügt man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und schüttelt wieder. Setzt man nun Jodkaliumstärkekleister zu, so tritt die Reaktion (bei noch 20 mg im Liter) sofort, oder bei einem sehr geringen Gehalt (bei 2 mg im Liter nach 8 Minuten) an Nitraten doch nach einiger Zeit ein. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **26.** 605.) M. Ripper.

Zur Wasseranalyse von Otto Binder. Vf. macht darauf aufmerksam, daſs beim Eindampfen von kohlensaures Natron enthaltendem Wasser über freier Leuchtgasflamme Schwefelsäure von dem Wasser aufgenommen wird und zwar 0,021 g—0,042 g SO_3 von einem Liter Wasser. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **26.** 607.) M. Ripper.

Oxyresorzoïn $C_{18}H_{12}N_2O_7$ kristallisiert nach E. Ehrlich-Wien in bräunlichen Nadeln, ist in Wasser unlöslich, dagegen in starker Salzsäure und Essigsäure. In Alkalien und Ammoniak liefert es eine rotgelbe schön hellgrün fluoreszierende Flüssigkeit, namentlich bei Gegenwart von Alkohol. Mit 7 Tln. Wasser, 10 Tln. Ammoniak und Zinkstaub erwärmt, entsteht nach einer eintretenden Entfärbung an der Oberfläche eine schöne Violettfärbung (sehr charakteristisch) und bildet sich dabei ein Körper von der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_7$. (*Monatshefte für Chemie.* 8. 426—428.) Hugo Borntráger.

Nitrodimethyl-α-Resorcylsäure $C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)COOH$ kristallisiert in hellen Nadeln, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Eisessig in der Siedehitze leicht löslich, schmilzt bei 225 °C. und sublimiert zersetzt. Die gut kristallisierenden Salze der Alkalien sind in Wasser leicht, die der Metallsalze, auch gut kristallisierend, in Wasser schwer löslich. (*Monatshefte für Chemie.* **8.** 430—438.)

Hugo Bornträger.

Über Pyrenolin $C_{19}H_{11}N$ gibt R. Jahoda-Wien genaue Angaben. Dasselbe kristallisiert aus Alkohol in prachtvoll goldgelben Kristallschuppen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol dagegen mit schön grüner Fluoreszenz löslich, in Chloroform, Ätheralkohol und Benzol ist es in der Kälte schwer löslich, leichter in der Wärme, schmilzt bei 152 °C. und ist im Sonnenlichte und an der Luft sehr beständig. Mit konz. Schwefelsäure erwärmt, entsteht eine braungelbe prachtvoll grün fluoreszierende Lösung. Es ist eine Basis, die mit Säuren rot bis rotbraun gefärbte, in heiſsem Wasser lösliche Salze bildet.

Das Chlorhydrat $C_{19}H_{11}NHCl$, durch Lösen des Pyrenolins in Salzsäure entstanden, kristallisiert aus dunkelroter Lösung in gelbroten Nadeln, die beim Kochen mit Wasser wieder zerfallen; dieselben lösen sich in heiſsem Alkohol und schmelzen bei 270 °C.

Das Sulfat stellt blaſsrote Nädelchen $C_{19}H_{11}NH_2SO_4 + {}^1/_2H_2O$, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind; dieselben sind stark hykroskopisch und schmelzen bei 246 °C. —

Mit Platinchlorid fällt das salzsaure Pyrenolin als Doppelsalz in Form eines in Wasser unlöslichen roten Niederschlages. $(C_{19}H_{11}NHCl)_2$ $PtCl_4$. (*Monatshefte für Chemie.* **8.** 444—448.) Hugo Bornträger.

Lichenin verhält sich nach M. Honig und St. Schubert-Brünn folgendermaſsen. Dasselbe gibt, rein dargestellt, keine Reaktion mit Jod, ist ohne Geschmack, in kaltem Wasser schwer und heiſsem Wasser trübe löslich und sieht dann dem Stärkekleister ähnlich. Konz. Schwefelsäure löst kaum, konz. Salzsäure leicht. Aus dieser Lösung wird das Lichenin durch Alkohol gefällt. Die wässerige Lösung wird durch Tannin und Bleiessig gefällt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren entsteht ohne Schwierigkeit neben Dextrinen ein stark rechts drehender kristallisierbarer Traubenzucker. Der früher als Lichenin bezeichnete aus der Cetraria islandica dargestellte Körper ist als ein Gemenge von Lichenin und einer Stärkeart zu betrachten. (*Monatshefte für Chemie.* **8.** 452—465.) Hugo Bornträger.

Kubebin von Merk-Darmstadt bezogen entspricht nach Dr. C. Pomeranz der Formel $C_{10}H_{10}O_3$; mit Kaliumpermanganat erhitzt liefert es Piperonylsäure $C_8H_6O_4$, kleine harte Kristalle, die in kaltem Wasser und Chloroform unlöslich, in heiſsem Alkohol, Ammoniak, sowie kaustischen Alkalien löslich sind. Schmelzpunkt 228 °C., verflüchtigt sich unzersetzt. (*Monatshefte für Chemie.* **8.** 467—470.) Hugo Bornträger.

Über die Zusammensetzung der Algen und ihre Ernährung. nach O. Loew und Th. Bokorny. (*Journ. f. prakt. Chemie.* N. F. Bd. 36. S. 272) enthalten die Algen, wie Zygnema und Spirogyra:

Wasser	85 — 90	p. z.	
Fett	5 — 8	„	(zumeist Lecithin, besonders in Vaucheria)
Eiweiſsstoffe	24 — 29	„	
Cellulose und Stärkemehl	51 — 60	„	
Bernsteinsäure	0,3—0,4	„	

Auſserdem enthalten dieselben noch Cholesterin, Pflanzenschleim und eisenbläuende Gerbsäure; beim Absterben tritt Glykose auf. Den Algen sind verdünnte Lösungen von Natronsalpeter zuträglicher als Kalisalpeter und Ammoniaksalze. Asparaginsäure, Kreatin, Hydrantoin und Methyl wirken günstig, Urethan, pikrinsaures und nitranilsaures Kalium sind indifferent, dagegen sind schädlich Harnstoff, Guanidin, Chinin, Strychnin, Anilin, Pyridin, Ammoniak, Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Teträthylammoniumhydroxyd und ihre Chlorverbindungen, Kaliumbichromat, Kaliumchlorat und starke Blausäure. (*Pharm. Ztg.* **32.** 650—551.) Hugo Bornträger.

Zur Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Kyeldahl, von Leop. Lenz. Es wurde der Stickstoff in Körpern von gröſserem und in solchen von geringerem Gehalte nach genannter Methode mit und ohne Anwendung von übermangansaurem Kalium

bestimmt, wobei Vf. fand, dafs ohne übermangansaures Kali der Stickstoffgehalt zu niedrig ausfällt. LENZ wendet zum Erhitzen der Substanz ein ca. 100 ccm fassendes Kölbchen an, da bei Anwendung eines 300 ccm fassenden Kölbchens die Bestimmungen gewöhnlich zu niedrig ausfielen. Als Schutzvorrichtung gegen das Verspritzen gebraucht er eine Eprouvette, die bis auf eine kleine Öffnung zugeschmolzen und deren Boden abgesprengt ist, welch offenes Ende 1—2 cm tief in den Hals des Kölbchens gesteckt wird. Die Zugabe des übermangansauren Kali geschah durch die kleine Öffnung der Eprouvette mittels eines am dünnen Glasröhrchen verfertigten Trichters.

LENZ fand folgende Stickstoffmengen in Prozenten:

	Mit H_2SO_4 gekocht	Mit H_2SO_4 gekocht und mit $KMnO_4$ oxydiert	Unterschied
Eiweifs (käufliches)	13,612	13,948	0,336
Tierische Haut	14,255	14,562	0,307
Elfenbein	5,656	5,770	0,114
Knochenmehl	3,681	3,755	0,074
Pferdefleisch (bei 100° getr.)	13,157	13,195	0,038
Roggen (ganze Körner)	1,576	1,630	0,054
Hafer „ „	1,359	1,426	0,067
Gerste „ „	1,275	1,520	0,245
Weizen „ „	2,190	2,226	0,036
Gerstendarrmalz (ganze Körn.)	1,398	1,472	0,074
Mutterkorn „ „	2,874	2,902	0,028

(*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **21.** 590.) M. RIPPER.

Nach F. WEIGELIN läfst sich **Phosphor** nach dem MITSCHERLICHschen Destillationsverfahren noch nach 5 Monaten in Mengen von 0,005 g nachweisen. Ein Eintrocknen ist bei forensischen Objekten schädlich, infolge der Bildung von phosphoriger Säure. (*Pharm. Ztg.* **32.** 651.) HUGO BORNTRÄGER.

Eicheln enthalten nach VINCENT und DELACHANAL (*Compt. rend.* **104.** 1855) neben Quercit Quercin, welches bei 340° C. schmilzt, in Wasser (1 : 300) löslich und in Alkohol unlöslich ist, $C_6H_6(OH)_6$; es reduziert ammoniakalische Silberlösung und gibt mit Salpetersäure und ammoniakalischem Chlorcalcium eingedampft eine rosa Färbung.

Formose bildet nach C. WEHMER und BERTHOLD mit verdünnten Säuren keine Lävulinsäure, ist daher nicht als Kohlenhydrat anzusehen, ebenso bilden etiolierte Pflanzen aus derselben keine Stärke. (*Pharm. Ztg.* **32.** 641.) HUGO BORNTRÄGER.

Ein neues Isomeres des Benzols C_6H_6 mit der Formel $CH_3—C≡C—C≡C—CH_3$ und dem Schmelzpunkte 64° C. und dem Siedepunkte 130° C. entsteht durch Oxydation des Allylens mit alkalischer Ferrocyankaliumlösung. (*Compt. rend.* **105.** 283.) HUGO BORNTRÄGER.

Germaniumsulfid und Quecksilberchlorid setzen sich nach Cl. Winkler um zu $GeCl_2$ und Zinnober; $GeCl_2$ ist selbst bei 100° C. flüsssig. Germanium setzt sich mit trockener Salzsäure um zu Germaniumchloroform $Ge + 3HCl = GeHCl_3 + 2H$. Dasselbe ist eine bei der Destillation sich zersetzende Flüssigkeit von der Dampfdichte 5,55—6,21. — Mit Luft bildet sie Germaniumoxychlorid

$$GeHCl_3 + O = GeOCl_2 + HCl.$$

Germanium liefert mit Brom oder mit Quecksilberbromid Germaniumbromid $GeBr_4$, eine farblose, stark rauchende, leicht bewegliche, bei 0° erstarrende Flüssigkeit.

Mit Fluorwasserstoffsäure bildet Germaniumoxyd warzige, hygroskopische flüchtige Kristalle, die Glas ätzen. $GeFl_4$.

Verflüchtigt man dasselbe und leitet es in Wasser, so entsteht Germaniumfluorwasserstoffsäure $GeFl_6H_2$, die ein schwerlösliches Kaliumsalz $GeFl_6K_2$ bildet. Germaniumchlorid bildet mit Zinkäthyl Germaniumäthyl $Ge(C_2H_5)_4$, eine farblose lauchartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von 0,96 spez. Gew. u. 160° C. Siedepunkt. Dasselbe ist brennbar und gibt mit Luft gemengt explovire Gemenge.

Seine Dampfdichte ist 6,51—8,50.

Germanium ist auch im stande ein blaues Ultramarin zu bilden (noch nicht näher untersucht). (*Pharm. Ztg.* **32.** 641.)

Hugo Bornträger.

Sauerstoff hat nach E. H. Keiser das Atomgewicht von 15,872, die Bestimmung wurde durch Verbrennung von Palladiumwasserstoff mit Kupferoxyd ausgeführt. (*Berlin. Bericht.* 1887. 2324.)

Hugo Bornträger.

Silicium hat nach Thorpe und Co. (*Chem. soc.* 1887. 576.) das Atomgewicht von 28,332 (H=1). (*Pharm. Ztg.* **32.** 641.)

Hugo Bornträger.

Aurosulfid entsteht nach Gerhard Krüss (*Berl. Ber.* 1887. 2373) durch Fällen einer Lösung von Aurocyanid in Cyankalium mit H_2S und Erhitzung mit HCl. Dasselbe ist trocken braunschwarz, frisch gefällt stahlgrau und in Wasser löslich, in mit Salzsäure angesäuertem nicht.

Hugo Bornträger.

Auro-aurisulfid Au_2S_3 entsteht nach Ludwig Hoffmann und Gerhard Krüss (*Berl. Ber.* 1887. 2704) durch Fällen einer neutralen Goldchloridlösung mit H_2S; es ist schwarz, nur in Königswasser löslich, dagegen löst es sich in Einfach-Schwefelalkalien, in der Kälte wenig, in der Wärme mit brauner Farbe, in Mehrfach-Schwefelalkalien schon kalt mit grüner Farbe, Cyankalium löst sofort.

Hugo Bornträger.

Leinölsäure ist nach L. M. Norton und H. A. Richardson (*Berl. Ber.* 1887. 2735) ein Gemisch verschiedener Säuren, wovon

eine selbst bei 290° C. im luftverdünnten Raume beständig bleibt, farblos ist und bei 15° C. ein spez. Gew. v. 0,9108 hat, sowie die Formel $C_{20}H_{36}O_2$. HUGO BORNTRÄGER.

Inulin liefert nach M. KÖNIG und ST. SCHUBERT (*Wiener Monatshefte.* 1887. 559) beim Invertieren Metinulin, Inuloid und stark drehende Körper. Das Rotationsvermögen differiert vom Inulin (α) j = —41,5° bis zum Dextrin (α) j = + 30,68°. Die Invertierung geht mit Säuren in 20 Minuten von statten, es entsteht demnach Lävulose und Dextrose. Die entstehende Lävulose hat die Formel $C_6H_{12}O_6$.

HUGO BORNTRÄGER.

Selenige Säure hat nach MICHAELIS und LANDMANN die Zusammensetzung einer Dihydroxylsäure $SeO(OH)_2$; ihre Salze die Konstitution $SeO(OMe)_2$; sie ist also von der schwefligen Säure total verschieden.

Selenigsaures Kalium liefert in konz. wässeriger Lösung beim Erhitzen mit Jodäthyl im zugeschmolzenem Rohr auf 210°C. Selen, Jod, Alkohol, Jodkalium und Butan.

$$K_2SeO_3 + 8C_2H_5J + 3H_2O = 2KJ + Se + (C_2H_5)_2 + 6C_2H_5OH + 3J_2,$$

mit Benzylchlorid entsteht bei 200°C. Selen, Chlorkalium, Benzaldehyd, benzoësaures Kalium und ein selenhaltiges Öl (letzteres gering) nebst unverändertem selenigsauren Kalium und Benzylchlorid

$$2C_6H_5COH + K_2SeO_3 = 2C_6H_5CO.OK + H_2O + Se.$$

Selenylchlorid, aus Selentetrachlorid mit Selendioxyd erhalten, gibt mit Alkohol beim Erhitzen Salzsäure und Äthoxylselenylchlorid $SeO(OC_2H_5)Cl$, eine farblose dicke, bei 175°C. unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt und dann bei +10°C. schmilzt. Bei 200° C. im zugeschmolzenem Rohr erhitzt, entsteht Selen, Salzsäure, Chloräthyl und einige sauerstoffhaltige organische Verbindungen.

$$SeOCl_2 + C_2H_5OH = SeOCl.OC_2H_5 + HCl.$$

Selenylchlorid liefert mit Natriumäthylat bei 190°C. Selenigsäureäthylester $SeO(OC_2H_5)_2$ und Chlornatrium. Derselbe siedet bei 185°C. und zerfällt mit Wasser in Selenige Säure und Alkohol

$$SeO(OC_2H_5)_2 + 2H_2O = H_2S_2O_3 + 2C_2H_5OH;$$

es riecht angenehm, hat ein spez. Gewicht von 1,49 und stellt eine farblose dickliche Flüssigkeit dar, die bei 200°C. in Selen, Alkohol und einige sauerstoffhaltige organische Verbindungen zerfällt. Selenigsaures Silber liefert bei 85°C. im zugeschmolzenen Rohre mit Jodäthyl erhitzt gleichfalls den Selenigsäureäthylester. (*Liebigs Annal.* **241.** 150—160.) HUGO BORNTRÄGER.

Styrogallol $C_{16}H_{10}O5$, hellgelbe Nädelchen, die bei ca. 350° C. sublimieren unzersetzt, darstellend wird nach C. JACOBSEN und PAUL JULIUS durch Erhitzen von 10 Tln. Zimtsäure und 17 Tln. Gallus-

säure oder Tannin mit konz. Schwefelsäure während 3 Stunden auf 55° C. erhalten, indem man die rote Schmelze in Wasser giefst, und das sich ausscheidende Kristallpulver mit Alkohol oder Eisessig umkristallisiert.

$$\underset{\text{Zimtsäure.}}{C_6H_5CH{=}CH{-}COOH} + \underset{\text{Gallussäure.}}{C_6H_2(OH)_3COOHH_2}$$

$$= \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Styrogallol.}}{C_{16}H_{10}O_5}$$

Dasselbe löst sich in Alkalien kalt grün, warm blau, violett, dann rot. Konz. H_2SO_4 löst gelbrot. Diese Lösung entbindet in der Wärme schwefelige Säure. (*Berl. Ber.* 1887. 2588.) HUGO BORNTRÄGER.

Jod und trockenes Ammoniak verbinden sich nach BINEAU zu $3(NH_3)_2J$, nach MILLON zu NH_3J, nach RASCHIG (*Liebigs Annalen.* **241.** 253) bei +20 °C. zu $3(NH_3)_2J$, bei 80 °C. zu NH_3J, bei — 10 °C. zu $5(NH_3)_2J$. Das Jod nimmt demnach in der Kälte mehr Ammoniak als in der Wärme auf. (*Pharm. Ztg.* **32.** 640.) HUGO BORNTRÄGER.

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Unzuverlässigkeit der Analyse von teilweise zersetzter Milch, von C. ESCOURT. Die 3 Milchanalysen von ein und derselben Milchprobe, welche von 3 verschiedenen Chemikern ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate:

	I. Frische Milch, 26. Februar 1887.	II. Teilweise zersetzt, 12. März 1887.	III. ganz zersetzt, 25. März 1887.
Nichtfett	7,70	9,17	4,79
Fett	3,10	2,06	1,47
	10,80	11,23	6,26
Wasserzusatz	14 p. z.	0 p. z.	40 p. z.

(*Analyst.* **13.** 168.) M. RIPPER.

Kleine Mitteilungen.

Schwarzer Lack für Eisen. 4 kg Asphalt werden in einem eisernen Kessel geschmolzen, 7,2 l gekochtes Leinöl, 0,5 kg Bleiglätte und 0,25 kg schwefelsaures Zinkoxyd langsam zugesetzt, weil das Gemisch sonst leicht überbraust, worauf es drei Stunden kochen mufs. Es wird dann noch 0,75 kg schwarzer Bernstein zugesetzt und zwei Stunden weiter gekocht, oder bis die Masse, wenn erkaltet, ge-

nügend dick erscheint. Zum Gebrauch wird sie mit Terpentinöl auf die nötige Konsistenz gebracht. (*The Engineer*. 67. 1887.) K.

Entfernung von Fettflecken. Für die Beseitigung von Fettflecken aus Zeugstoffen ist die folgende Flüssigkeit vorteilhaft zu verwenden. Gleiche Teile Ammoniakwasser, Äther, Alkohol werden zusammengegossen; unter den zu entfernenden Fleck wird ein Stückchen Löschpapier gelegt, ein Schwamm erst in Wasser eingeweicht, darauf in die obige Flüssigkeit getaucht und nun der Fleck damit gerieben, der in den meisten Fällen nach ganz kurzer Zeit verschwunden sein wird. (*Scientific Amer*. 258. 1887.) K.

Künstliche Schleifsteine. Nach dem *Guide scientifique* wird Gelatine, beste Qualität, in gleichem Gewichtsteil Wasser gelöst, jedoch hat dies, wie die folgende Zubereitung, in einem dunklen Zimmer zu geschehen. Zu der Lösung wird 1 1/2 p. z. doppelt chromsaures Kali, vorher in wenig Wasser gelöst, zugesetzt. Sehr feiner Schmirgel oder pulverisierter Feuerstein wird in einer Menge, gleich dem neunfachen Gewichte der Gelatine, innig mit der Flüssigkeit gemischt, die Masse dann in entsprechende Formen gebracht und einem sehr starken Drucke ausgesetzt, worauf es zum Trocknen einige Stunden dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wird. (*Scientific Amer*. 240. 1887.) K.

Diamanttinte. Das Präparat, welches unter der obigen Bezeichnung erhältlich, wird vorteilhaft angewendet um Glasgefäſse zu etikettieren, deren Inhalt die gewöhnlichen Aufschriften zerstören würde; es besteht nach einer Untersuchung des Prof. MAISCH aus 1 Tl. Fluorammonium und 3 Tln. schwefelsaurem Baryum mit soviel Schwefelsäure, um das Fluorammonium zu zersetzen und dem ganzen Gemisch eine halbflüssige Konsistenz zu geben. Zubereitet sollte es in einem bleiernen Gefäſse werden und aufbewahrt in einem Behälter von Guttapercha oder Blei, oder aber in einer mit Paraffin, Wachs oder Guttapercha innen überzogenen Glasflasche. Zum Schreiben bedient man sich einer gewöhnlichen Schreibfeder. (*Scientific Amer*. 231. 1887.) K.

Schutz der Wände und der Decken in Baderäumen. Durch die Anwendung medizinischer Zusätze zu den Bädern können für Wände und Decken Gefahren entstehen, die durch Zementputz und Ölanstrich nicht allein abzuwenden sind. Es empfiehlt sich für solche Räume ein Anstrich auf möglichst vorgewärmter Wand von heiſs aufgetragenen schwedischem Holzteer, dem zur Verdünnung etwas Terpentinöl zugesetzt wird. Einen zweiten Anstrich fügt man etwas gelbes Wachs zu. Der Anstrich gibt einen schönen lichtholzähnlichen Ton, der mit einigen Strichen in Felder gelegt, in den meisten Fällen jede weitere Dekoration entbehrlich macht. Derselbe Anstrich empfiehlt sich auch für Laboratorien, Waschanstalten und dergleichen Räume, in welchen leicht Mauerfraſs auftritt. (*Deutsche Bauzeitung*. 132. 1887.) K.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 49. VII. Jahrgang. 17. Dezember 1887.

Original-Abhandlungen.

Ein einfaches Mittel, Glasgeräte zu feilen,

besteht darin, dafs man eine Feile in starke Natronlauge und dann noch nafs in groben Sand steckt. Mit dieser mit Sand und Natronlauge bedeckten Feile kann man Glasgeräte in ganz rücksichtsloser Weise bearbeiten, ohne ein Springen des Glases befürchten zu müssen.

Brandenburg, 26. November 1887.

Hugo Bornträger.

Über die Anwendung der Nitrose in der analytischen Chemie.

Unter den Flüssigkeiten, welche in der Technik als Zwischenprodukt oder als Nebenprodukt der Hauptfabrikation auftreten, nimmt die Nitrose eine hervorragende Stelle ein. Dieselbe, auch Nitrosulfonsäure genannt, besteht aus einer Auflösung von salpetriger Säure resp. Untersalpetersäure in konz. Schwefelsäure und bildet sich im Gay-Lussac beim Durchlecken der abziehenden Kammergase durch die mit Schwefelsäure von 62° Bé. benetzten Koksstücke. Ist die Schwefelsäure mit der salpetrigen Säure übersättigt, so scheidet sich die Nitrosulfonsäure besonders in der Kälte, in grofsen prismatischen Kristallen von gelblicher Farbe aus, die mit Wasser zusammengebracht unter starkem Aufschäumen sofort Stickoxyd entbinden. — Formel $SO_2<\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}$

Die Nitrosulfonsäure eignet sich nun nach meinen Erfahrungen infolge ihres hohen Gehaltes an leicht entbindlichen Stickstoffverbindungen zu folgenden Zwecken:

I. Ein Gemisch von Nitrose und konz. Salzsäure 1 : 1 löst im Moment des Zusammengiefsens beider Flüssigkeiten die jedem Chemiker so unangenehmen Braunsteinniederschläge, herrührend von der Reduktion der Kaliumpermanganatlösung in Flaschen und Büretten in der Kälte, sofort.

II. Dasselbe Gemisch löst metallisches Gold in der Kälte mit rapider Geschwindigkeit, im Gegensatz zu Gelatine, welche davon nicht im mindesten angegriffen wird. Man kann daher Gold und Gelatine dadurch trennen, dafs man die Legierung beider Metalle in der Kälte mit einer Mischung von Nitrose und Salzsäure zu gleichen Teilen digeriert. Das Gold geht in Lösung und kann alsdann nach Neutralisierung der Lösung mit Natronlauge mittels Eisenvitriol gefällt und durch Kochen der Fällung mit starker Salzsäure als reines Metall gewogen werden; Platin bleibt ungelöst. War noch Iridium zugegen, so trennt man letzteres durch Kochen des Platins und Iridiums mit Königswasser, wobei Platin und Spuren des Iridiums in Lösung gehen. Die Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gefällt und der abfiltrierte Schwefelniederschlag geglüht und dann wieder mit heifsem Königswasser behandelt. Platin löst sich, Iridiumsulfür nicht. — Man wiegt das Platin alsdann als Platin durch Glühen des abgeschiedenen Platinsalmiaks und das Iridium zum Teil als Iridium, zum Teil als Iridiumsulfür IrS.

III. Ist die Nitrose das beste Mittel Jod in seinen Verbindungen frei zu machen. Diese Eigenschaft kann auch im grofsen benutzt werden, um aus goldhaltigem Sande etc. das Gold rasch auszuziehen.

Brandenburg, im November 1887.

Hugo Bornträger.

Über die Unhomogenität des Thomas-Roheisens.

Ein Wink für die richtige Entnahme der Proben!

Die im nachstehenden mitzuteilenden Analysenresultate, welche uns hauptsächlich die ungleichmäfsige Verteilung von Mangan und Phosphor im Thomasroheisen vor Augen führen sollen, teilen wir in fünf Abteilungen ein.

I. Analysen, welche uns Aufschlufs geben über die Zusammensetzung einiger verschiedener Thomasroheisen bezüglich des Phosphorgehaltes (teilweise auch Mangan und Silicium) im Kern und am Rande ein und desselben Masselquerschnittes.

II. Analyse des Querschnittes in zentralvertikaler Richtung von 20 zu 20 mm, einer in Koksklein (sog. Koksasche) gegossenen und durchbohrten Massel grauen Eisens, in bezug auf Phosphor und Mangan.

III. Bestimmungen von Mangan und Phosphor im Kern und am Rande von jeder mittelsten Bettmassel (15ten) eines ganzen, 10 Bett grofsen Abstiches. (Koquillengufs.)

IV. Bestimmungen von Mangan und Phosphor in der mittelsten Massel

des ersten — mittelsten — und letzten Bettes eines ganzen Abstiches, wobei Proben vom Rande und aus der Mitte des Masselquerschnittes entnommen und vereinigt untersucht wurden. (Koquillenguſs.)

V. Bestimmung von Mangan und Phosphor in Proben, welche an 6 verschiedenen Stellen eines Masselquerschnittes entnommen wurden. (Koquillenguſs.)

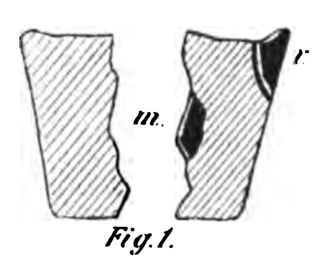


Fig. 1.

ad. I. siehe Figur 1.

		Rand (r.)	Mitte (m.)	Bemerkungen.
1. Thomasroheisen	v. H. V.	P=3,23 p. z.	1,82 p. z.	Massel mit porösem Kern
2. „	v. G. H. H.	P=2,82 p. z.	1,77 p. z.	„ „ „ „
3. „	v. Sch. H.	P=2,43 p. z.	1,92 p. z.	„ „ „ „
4. „	v. H. V.	P=2,22 p. z.	2,63 p. z.	„ „ vollem „
5. „	v. G. H. H.	P=2,52 p. z.	2,56 p. z.	„ „ „ „
6. „	v. H. V.	P=3,04 p. z.	1,78 p. z.	„ „ porösem „
		Mn=1,35 p. z.	1,22 p. z.	
		Si=0,08 p. z.	0,06 p. z.	

Obige Analysen, Thomasroheisen No. 1 bis 6, stammen aus dem Laboratorium der Rheinischen Stahlwerke.

Sämtliche folgende Analysen wurden vom Verfasser ausgeführt.

		Rand.	Mitte.	Bemerkungen.
7. Thomasroheisen	v. H.V. P	= 3,09 p. z.	2,56 p. z.	
	Mn	= 2,72 p. z.	2,43 p. z.	
8. „	v. H.V. P	= 2,76 p. z.	2,60 p. z.	etwas grau. durchsetzt.
	Mn	= 3,57 p. z.	3,52 p. z.	

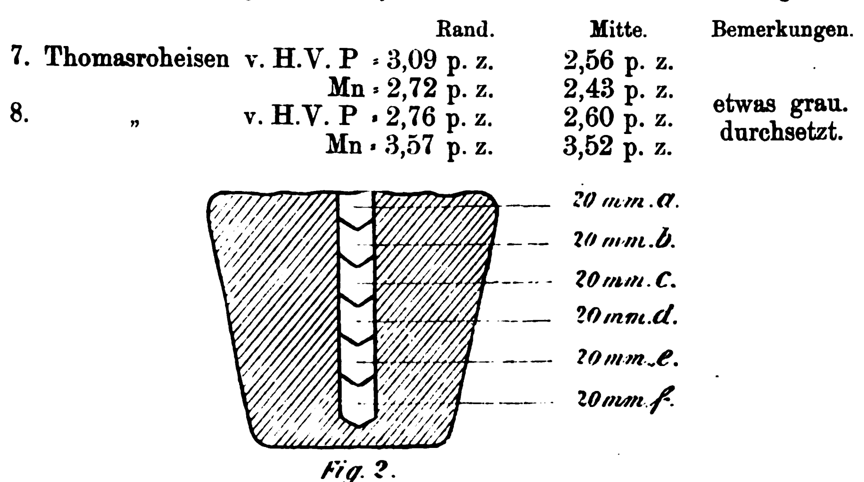


Fig. 2.

ad. II. siehe Figur 2. Graues Thomasroheisen v. H. V.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Mn	3,42 p. z.	3,11 p. z.	3,22 p. z.	3,11 p. z.	3,06 p. z.	3,17 p. z.
P	2,91 p. z.	2,41 p. z.	2,65 p. z.	2,58 p. z.	2,39 p. z.	2,65 p. z.

ad. III. siehe Figur 1.

	Mangan.		Phosphor.	
	Mitte.	Rand.	Mitte.	Rand.
1. Bett.	2,329 p. z.	2,329 p. z.	2,171 p. z.	2,559 p. z.
2. „	2,431 p. z.	2,536 p. z.	2,138 p. z.	2,535 p. z.
3. „	2,536 p. z.	2,639 p. z.	2,106 p. z.	2,624 p. z.
4. „	2,691 p. z.	2,795 p. z.	2,025 p. z.	2,406 p. z.
5. „	2,743 p. z.	2,847 p. z.	2,335 p. z.	2,501 p. z.
6. „	2,795 p. z.	2,847 p. z.	2,116 p. z.	2,495 p. z.
7. „	2,846 p. z.	2,950 p. z.	1,976 p. z.	2,205 p. z.
8. „	3,002 p. z.	3,002 p. z.	2,089 p. z.	2,300 p. z.
9. „	3,002 p. z.	3,002 p. z.	2,381 p. z.	2,381 p. z.
10. „	3,105 p. z.	3,157 p. z.	2,430 p. z.	2,689 p. z.

ad. IV. siehe Figur 1. (r und m vereinigt.)

	Mangan.	Phosphor.
Die mittelste Massel des ersten Bettes	2,484 p. z.	3,382 p. z.
„ „ „ „ mittelsten „	2,769 p. z.	3,351 p. z.
„ „ „ „ letzten „	3,002 p. z.	3,406 p. z.

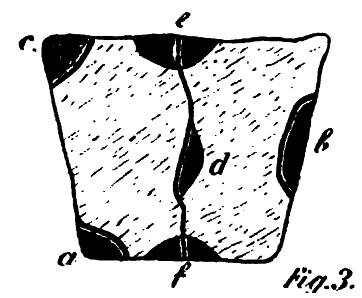


Fig. 3.

ad. V. siehe Figur 3.

	Mangan.	Phosphor.
a.	2,950 p. z.	3,423 p. z.
b.	2,898 p. z.	3,504 p. z.
c.	3,054 p. z.	3,447 p. z.
d.	2,950 p. z.	3,366 p. z.
e.	3,002 p. z.	3,423 p. z.
f.	2,950 p. z.	3,480 p. z.

Die Dimensionen der Masselquerschnitte sind ca.:
Masselhöhe 80—90 mm, obere Breite 130 mm, untere Breite 80 mm.

Werfen wir einen Blick auf die unter I gewonnenen Analysenbefunde, so bemerken wir, dafs fast durchgehends (mit 2 Ausnahmen) der Phosphor- und Mangangehalt am Rande des Masselquerschnittes höher ist, als derjenige in der Mitte des letzteren. Diese Differenzen betragen beim

		Phosphor.	Mangan.
Thomasroheisen	No. 1.	+ 1,41 p. z.	
„	No. 2.	+ 1,05 p. z.	
„	No. 3.	+ 0,51 p. z.	
„	No. 4.	— 0,41 p. z.	
„	No. 5.	— 0,04 p. z.	
„	No. 6.	+ 1,26 p. z.	+ 0,13 p. z.
„	No. 7.	+ 0,53 p. z.	+ 0,29 p. z.
„	No. 8.	+ 0,16 p. z.	+ 0,05 p. z.

Beim langsam erstarrten Graueisen sub. II finden wir ähnliche Abweichungen im Phosphor- und Mangangehalte wie oben. In jedem Niveau des Masselquerschnittes ist der Phosphor- wie Mangangehalt ein andrer, bald steigend bald fallend, mit einem Wort gesagt, die Massel hat eine total ungleichmäfsige Zusammensetzung. Thatsache ist es indessen, dafs wenn in ein und demselben Masselquerschnitt der Phosphorgehalt steigt, auch der Mangangehalt steigt und umgekehrt. Beim geringsten Phosphorgehalt von 2,39 p. z. haben wir den niedrigsten Mangangehalt von 3,06 p. z., während bei 2,91 p. z. Phosphor auch der Mangangehalt auf 3,42 p. z. steigt.

Mangan und Phosphor sind also zwei eng verknüpfte Elemente, welche zusammen steigend oder fallend im Querschnitt einer langsam erstarrten Massel verteilt sind.

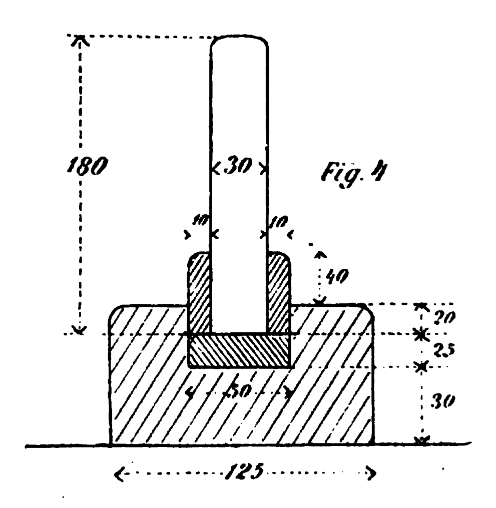
Nicht Uninteressantes bietet die Untersuchung eines ganzen Abstiches, d. h. jede mittelste Bettmassel sämtlicher Bette in bezug auf Phosphor und Mangan sowohl im Kern wie am Rande des Querschnittes. Auch in diesem Falle ist der Phosphor- wie Mangangehalt am Rande höher (oder gleich) als in der Mitte des Querschnittes. Während das Mangan von Bett zu Bett sich anreichert, tritt der Phosphor ganz unregelmäfsig in den einzelnen Betten verteilt auf. Im 8. und 9. Bett bleiben Mangan und Phosphor konstant, steigen indessen im 10. Bette wieder. Dieser Stillstand wird so zu erklären sein, dafs beide Betten, wie dies ja mitunter vorkommt, gleichzeitig abgegossen wurden. Die Anreicherung des Mangans vom 1. bis letzten Bett eines Abstiches ist ferner auch in den unter IV mitgeteilten Analysen ersichtlich. Der Phosphorgehalt ist hierbei nahezu konstant geblieben. Die Untersuchungsresultate der von den Punkten a bis f Fig. 3 entnommenen Proben ergeben, dafs die Anreicherung des Phosphors nicht nur oben, sondern überhaupt an der Aufsenfläche einer rasch erstarrten Massel stattfindet. Das Mangan scheint indessen nur an der Oberfläche höher im Gehalte zu sein, gegenüber demjenigen in der Mitte des Querschnittes. Nach diesen orientierenden Analysen, können wir der Beantwortung

der Frage näher treten: Wie sollen wir Probe nehmen um eine richtige der Wirklichkeit möglichst angepafste Durchschnittsprobe zu erhalten?

Wir haben gesehen, dafs die Massel des Thomasroheisens ein ganz ungleichmäfsig zusammengesetztes Produkt ist, wir wissen, dafs der Mangan- und Phosphorgehalt höher ist am Rande als in der Mitte des Masselquerschnittes, uns ist die Mangananreicherung beim Abstechen bekannt, je mehr der Abstich seinem Ende entgegengeht, je heifser das Roheisen den Ofen verläfst, je manganreicher das Produkt ausfällt. Diese Thatsachen mahnen uns zur Vorsicht bei der Entnahme der Proben, um so mehr wenn gewisse Gehaltsgarantien vorliegen.

Am einfachsten und richtigsten kann Probe genommen werden, wenn der Abstich noch in den Betten liegt. In diesem Falle genügt es, wenn ungefähr die mittelste Massel des mittelsten Bettes oder die mittelste Massel des 1. mittelsten und letzten Bettes eines Abstiches, etwa 2 bis 3 mal quer durchgeschlagen wird und man dann ein Stück davon, von welchem später Probesplitter abgeschlagen werden sollen, in der Längsrichtung durchspaltet. (Letzteres ist unschwer auszuführen, indem das Thomasroheisen glücklicher Weise die Eigenschaft besitzt, beim Aufschlagen mittels eines schweren Hammers in seiner ganzen Massellänge mitten durch zu spalten. Diese Eigenschaft wird zweifellos durch den hohen Phosphorgehalt bedingt.)

Von den zwei Masselhälften sucht man sich diejenige aus, welche zum Abschlagen von Splittern am geeignetsten erscheint, spannt dieselbe mittels eines Holzkeiles in einen nicht zu leichten, niedrigen, gufseisernen oder schmiedeisernen Rahmen fest, und schlägt mittels eines Hammers mit gut verstählter Bahn sowohl von der Mitte wie vom Rande des Querschnittes Splitter ab, siehe Fig. 1. — Durch das Einspannen der Masselstücke ist man in kurzer Zeit, ohne sich sehr anzustrengen, mit der Probenahme fertig. Entspricht die Quantität des Probematerials aus der Mitte ungefähr gleich demjenigen vom Rande,



so werden beide Proben vereint zerkleinert. Andernfalls man jede Probe für sich gröblich pulvern muſs und dann von jedem Pulver entweder ein bestimmtes Volumen in einem graduierten Meſscylinderchen abmiſst und mischt, oder was umständlicher ist, von jeder Probe auf einer Handwage gleiche Quantitäten abwiegt.

Die Zerkleinerung des Eisens selbst geschieht am aller besten in einem sog. Diamantmörser. Fig. 4 zeigt uns eine sehr empfehlenswerte Konstruktion.

Um nämlich nicht den ganzen Mörser aus Stahl anfertigen zu müssen, hat man ein Stahlplättchen, welches etwas gröſseren Durchmesser besitzt wie die Bohrung des Mörsers durch Erwärmen des letzteren eingesetzt und dadurch ein Festsitzen im erkalteten Mörser erziehlt. Zum Absieben des gröblichen Eisenpulvers benutzt man am besten ein Haarsieb von 1½—2 mm Maschenweite, während das analysenfertige Material ein Messingsieb von 30 Maschen per 1 cm Länge passieren soll. Weit schwieriger und umständlicher gestaltet sich die Probenahme vom Haufen oder vom Stapel, zumal wenn eine Quantität von mehreren Doppelladern vorliegt. In diesem Falle kann man natürlich keine speziellen Angaben mehr machen, es ist hier am besten mit der Anzahl der Probemasseln nicht zu sparen. Man wird oben, unten und aus der Mitte, links und rechts vom Haufen eine beliebige Massel entnehmen und durchschlagen lassen und dann das Abschlagen der Splitter so vornehmen, wie oben angegeben. (Rand und Mitte.) Auch hat man dafür Sorge zu tragen, daſs sandige Partien von den Probesplittern möglichst entfernt werden. —

Duisburg-Hochfeld, im November 1887.

C. Reinhardt.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Ulexin, ein neues Alkaloid, von A. W. Gerrard. Vf. stellte dasselbe aus den Samen von Ulex europaeus dar. Dasselbe bildet farb- und geruchlose Kristalle mit bitterem Geschmack. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet es kristallisierende Salze, in deren Lösungen es mit Kali und Natron (Ammon nicht) Niederschläge bildet, die im Überschuſs der Alkalien löslich sind. Mit Pikrinsäure geben die Ulexinsalzlösungen einen gelben Niederschlag, während sie von kohlensauren Alkalien, Jodkalium etc. nicht gefällt werden.

(*Pharm. Journ. and Transact.* 1886.) M. Ripper.

Eine 2 p. z. **Stenokarpinlösung** enthielt nach Prof. Novy 5,81—5,87 p. z. Alkaloide, geringe Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure und Salicylsäure. Von Alkaloiden wurden erkannt Kokain und Atropin.

Das sogenannte Stenokarpin besteht demnach aus einer Lösung von 6 p. z. Kokainchlorhydrat und 95 p. z. Atropinsulfat mit einer Spur Salicylsäure zur Haltbarkeit der Lösung und ist demnach als ein Schwindel zu bezeichnen. (*Pharm. Rundschau.* New York. 1887. **248.**)

HUGO BORNTRÄGER.

Jodsaures Kalium stellt man nach P. SOLTSTIEN dar durch Erwärmen von Kaliumpermanganat und Jod in zerriebenem Zustande mit Wasser im Wasserbade, Filtrieren der Mischung, die noch etwas im Überschufs enthalten mufs, Eindampfen des Filtrats, welches jodsaures Kalium, Kalihydrat und Spuren von Jodkalium und Kaliumpermanganat enthält, und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol, wodurch reines jodsaures Kalium zurückbleibt, alles übrige geht in Lösung. Der Prozefs verläuft wahrscheinlich so:

$$5KMnO_4 + 3J + H_2O = 3KJO_3 + 2KOH + 5MnO_2.$$

(*Pharm. Ztg.* **32.** 659.)

HUGO BORNTRÄGER.

Chloroform ist nach Dr. L. SCHOLVIEN, Berlin, manchmal Aldehyd haltig, der durch festes Ätzkali leicht durch die eintretende braune Färbung beim Schütteln damit erkannt werden kann, ebenso durch Versetzen des mit dem Chloroform geschüttelten Wassers mit mittels schwefliger Säure entfärbter Fuchsinlösung, indem Violettfärbung eintritt. (*Pharm. Ztg.* **32.** 787.)

HUGO BORNTRÄGER.

Wasserstoffsuperoxyd ist nach demselben Autor stets Salpetersäure haltig, welche sich aus den Spuren Ammoniak des Wassers zu bilden scheint. (*Pharm. Ztg.* **32.** 687.)

HUGO BORNTRÄGER.

Narogamia alata, von den Portugiesen auch „Trifolia“ genannt, ist nach HOOPER ein gutes Mittel gegen Ruhr (Gaben von 1,2 g), ferner ein gutes Brechmittel, Heilmittel gegen Rheumatismus, Biliosität und Verdauungsstörungen. Wirksam an der Pflanze ist nur die Rinde, welche ein Alkaloid, Narogamin, enthält, welches mit Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure kristallinische Salze bildet, deren Lösungen optisch inaktiv, und durch Tannin, Jod, Kaliumquecksilberjodid und phosphormolybdänsaures Natrium und Jod fällbar sind. Die Rinde enthält aufserdem ein fettes Öl, Wachs, Gummi, Asparagin und ein dem Reis ähnliches Stärkemehl. Das Heilmittel, ein gutes Surrogat für Jpecacuanha wird teils in Pulverform, teils in alkoholischer Tinktur angewandt. (*Pharm. Journ. Transact.* 317.)

HUGO BORNTRÄGER.

Vom **Kampescheholze** sind nach LOUIS LIEBOLD nur die Scheite von dunkler Aufsenfarbe, nicht aber die zeisiggrünen geraspelten Späne zu medizinischen Zwecken zu benutzen, da durch den Gärungsprozefs, dem diese Späne unterworfen worden sind, das Hämatoxylin in Hämatein übergegangen ist. Diese Späne eignen sich mehr für die

Färberei. Beide sind stark farbstoffhaltig und wirken deshalb adstringierend. (*Pharm. Journ. Transact.* 285.) HUGO BORNTRÄGER.

Aristolochia reticulata Nutt. enthält nach J. A. FERGUSON 1 p. z. ätherisches Öl, Tannin, Phlobaphene, 2 in Alkohol und Petroleumäther lösliche Harze und ein Alkaloid, Aristolochin. Dasselbe kristallisiert in hellgelben Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Chlorform, Äther und Benzin löslich sind. Konz. Schwefelsäure färbt rotbraun, in Gegenwart von Kaliumbichromat braun, dann braungrün, rauchende Salpetersäure färbt nicht, konz. Salzsäure rosa. (*Amer. Journ. of Pharm.* 481.) HUGO BORNTRÄGER.

Didivi (Caesalpina brevifolia) enthält nach W. N. EVANS in dem faserigen Teile der Schoten 11,02, in dem harzartigen Teile 66,94 p. z. Tannin. Die Drogne selbst enthält 92,86 p. z. Samen beigemischt. (*Pharm. Journ. Transact.* 360.) HUGO BORNTRÄGER.

Galloflavin, $C_{13}H_6O_9$, ein neuer Farbstoff, entsteht durch Abkühlen von 50 g Gallussäure, gelöst in 875 ccm 95 p. z. Alkohol + 1000 ccm Wasser auf ca. 0° C., Zugeben von 135 ccm Kalilauge von 28 p. z. Kalihydrat (30° Bé) und Durchleiten von Luft während 5 Stunden, wobei sich das in Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz des Galloflavins ausscheidet; dieses liefert mit verd. Säuren freies Galloflavin, das in gelbgrünen Blättern kristallisiert. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Äther schwer, in Eisessig leicht löslich, schmelzen ohne Verkohlung und reduzieren Silbernitrat, sowie verwandeln Orthonitrophenylpropialsäure in Indigo. Das Kaliumsalz hat die Formel $C_{13}H_4O_9N_2$. Das Galloflavin bildet mit Aluminiumoxyd und Chromoxyd unlösliche beständige Lacke, daher die Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei. (*Pharm. Ztg.* 641.) HUGO BORNTRÄGER.

α-Naphtholkarbonsäure $C_{10}H_6(OH)COOH$ entsteht nach R. SCHMITT und E. BURKARD durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf absolut trockenes Naphtholnatrium und darauf folgendes Erhitzen im Autoklaven auf 130° C. Sie schmilzt bei 187° C.; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grünlich-braun gefärbt. Das Natriumsalz $C_{10}H_6(OH)COONa$ kristallisiert aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen mit $3H_2O$, aus 90 p. z. Alkohol in Rhomben ohne Wassergehalt. Das Ammoniumsalz $C_{10}H_6(OH)COONH_4$ ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Das Kalisalz $(C_{10}H_6[OH]COO)_2Ca$ sowie das Barytsalz sind schwer löslich; der Phenylester $C_{10}H_6(OH)COOC_6H_5$ schmilzt bei 96° C. und wird dem Salol ähnlich gewonnen. β-Naphtholkarbonsäure schmilzt rasch erhitzt bei 157° C., langsam erhitzt schon bei 124—128° C.; beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Naphthol und Kohlensäure. (*Berl. Ber.* 1887. 2699.)
HUGO BORNTRÄGER.

Hydrastinin $C_{11}H_{11}NO_2$ zerfällt nach M. FREUND und W. WILL durch Kalilauge in Hydrohydrastininund Oxyhydrastinin.

$$2C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O = C_{11}H_{13}NO_2 + C_{11}H_{11}NO_3.$$

Das letztere stellt weifse Nadeln dar, die bei 98° C. schmelzen und bei 350° destillieren. (*Berl. Ber.* 1887. 2400.)

Hugo Bornträger.

Ledumkampfer, dargestellt aus dem ätherischen Öle von Ledum palustre, hat nach Rizza die Formel $C_{15}H_{26}O$, weil er mit Essigsäureanhydrid einen Kohlenstoff $C_{15}H_{24}$ gibt, der zu den Sesquiterpenen zählt. (*Pharm. Ztg.* **32**. 642.)

Hugo Bornträger.

Alkannin, der Farbstoff der Alkannawurzel, hat nach C. Liebermann und M. Römer die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ oder $C_{15}H_{12}O_4$; dasselbe stellt dunkelrote glänzende Krusten dar, welche über glühenden Zinkstaub geleitet anthracenhaltiges Methylenblau liefern; somit steht das Alkannin dem Alizarin nahe. (*Pharm. Ztg.* **32**. 642.)

Hugo Bornträger.

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Butter wird nach Wollny folgendermafsen untersucht: 5 g klares Fett werden in einem Kolben von ca. 300 ccm Inhalt mit 7—8 cm Halslänge und 2 cm Halsweite abgewogen, mit 2 ccm kohlensäurefreier Natronlauge von 50 p. z. und 10 ccm 96 p. z. Alkohol versetzt und am Rückflufskühler 1/4 Stunde lang im Wasserbade gekocht, der Alkohol alsdann abdestilliert und dann 100 ccm destilliertes Wasser in den Kolben gegeben, welcher alsdann ca. 1/4 Stunde lang im Wasserbade liegen bleibt, bis die Butterseife klargelöst ist. — Alsdann fügt man 40 ccm Schwefelsäure, von der 30—35 ccm 2 ccm der angewandten Natronlauge neutralisieren, und 2 Stückchen Bimstein hinzu und destilliert genau 110 ccm durch ein 0,7 cm weites Glasrohr in einen Mefskolben ab. Von dem gemischten Destillat werden 100 ccm in einen Mefskolben filtriert, 1 ccm 0,05 p. z.iger alkoholischer Phenolphtaleinlösung hinzugefügt und mit 1/10 Normalbarytlauge titriert; von dieser Zahl, die mit 1,1 multipliziert wird, zieht man die Zahl ab, die man blind ohne Fett findet; dieselbe darf 0,33 nicht übersteigen. (*Pharm. Ztg.* **32**. 644—645.)

Hugo Bornträger.

Nach Sambur enthielt ein an der Seine gewachsener **Wein** von der amerikanischen Rebensorte „Jacques“ stammend:

Alkohol	6,754	p. z.
Extrakt bei 100° C.	2,050	p. z.
Säure	0,620	(auf H_2SO_4 berechnet)
Asche	0,260	p. z.
Eisenoxyd	0,011	p. z.

Sambur glaubt den hohen Eisengehalt mit der tiefroten Farbe des Weines in Verbindung bringen zu müssen und vermutet das Eisen in einer leicht assimilierbaren Form. (*Journ. de Ph. et de Chim.* 1887. II. 344.)

Hugo Bornträger.

Analysen reiner 1885er Weine aus Elsafs-Lothringen, von Carl Amthor.

In 100 ccm Wein bei 15° C.	Extrakt	Alkohol Vol. p. z.	Alkohol Gew. p. z.	Glycerin	Freie Säure	Flüchtige Säure	Weinstein-säure	Weinstein	Asche	Phosphor-säure	Stickstoff	Das gefundene Glycerin enthält Asche.	Rein.Glycerin
Ober-Rhein.													
Bergheim, weifs	1,8924	8,01	6,43	0,5813	0,6650	0,0456	—	0,2444	0,1907	0,0275	0,0344	0 0211	0,5602
Harlisheim, weifs	1,7978	7,01	5,62	0,5748	0,7500	0,0528	—	—	0,1723	0,0243	—	0,0507	0,5241
Mittelweier „	1,7882	7,48	6,00	0,4548	0,7200	0,0485	0,0150	0,2467	0,2021	0,0206	0,0436	0,0371	0,4177
„ rot	2,5026	10,03	8,07	0,6848	0,6400	0,0960	—	0,2021	0,2203	0,0413	0,0693	0,0426	0,6422
Nothalten, weifs	1,8476	8,88	7,13	0,6205	0,7100	0,0486	0,0075	0,2397	0,1644	0,0239	0,0390	0,0330	0,5875
Reichenweier, weifs	1,7878	6,78	5,44	0,5310	0,6850	0,0480	0,0112	0,2209	0,2084	0,0297	0,0364	0,0492	0,4818
Nieder-Rhein.													
Bergbieten, weifs	1,9748	8,88	7,13	0,5583	0,8175	0,0576	0,0975	0,2585	0,2049	0,0366	0,0121	0,0624	0,4959
Epsig, weifs	1,9646	7,40	5,94	0,6033	0,6850	0,0408	—	0,1927	0,2140	0,0377	0,0226	0,0440	0,5593
Kleeburg, weifs	2,0917	7,32	5,87	0,4867	0,7350	0,0636	—	0,2068	0,2337	0,0332	0,0318	0,0497	0,4370
Oberehnheim	1,9666	9,26	7,42	0,9788	0,6500	0,0672	—	0,2250	0,1557	0,0212	0,0256	0,1131	0,8657
St. Nabor, weifs	1,7872	6,71	5,37	0,3932	0,7150	0,0473	0,0012	0,0846	0,1918	0,0252	0,0156	0,0233	0,3699
Sulz unterm Wald, weifs	2,0396	8,72	7,00	0,9102	0,8550	0,0375	0,3412	0,2232	0,1785	0,0313	0,0188	0,0665	0,8437
Lothringen.													
Saareinsmingen, gemischt	2,0110	3,98	3,18	0,3347	1,0425	0,0745	0,1181	0,3854	0,1980	0,0335	0,0346	0,0387	0,2960
Bliesbrücken, rot	2,1670	8,18	6,57	0,5565	0,6525	0,0708	—	0,244	0,2584	0,0374	0,0333	0,0507	0,5058

Zeitschrift f. analyt. Chem. 1887. 611.)

M. Ripper.

8. Pharmazie.

Saccharinpräparate. Nach F. Litze-Berlin stellt die Oranienapotheke von Dr. Kade-Berlin S. O. Saccharinpräparate dar, deren Zusammensetzung ist:

Solutio Saccharini (Saccharin in verdünntem Spiritus) 1 g = Süfswert von 10 g Zucker = Süfswert von 15 g Sirup simplex. Saccharinum mixtum pro. recept., oder Tinctura Saccharini (Saccharin und Mannit). Süfswert wie oben.

Diese Präparate dienen zur Darstellung von Arzneien, statt Zucker, z. B.

Fol. sennae plv.
Rad. liquir. plv.
Tinct. foenicul. plv. āā 20
Sulf. lot. āā 20
Saccharinmixt.

(*Pharm. Ztg.* **32.** 651.) Hugo Bornträger.

Deutscher Kaisertrank von K. Jacobi-Berlin enthält nach derselben Behörde:

roten Malvenfarbstoff, Zimt,

76,17	p. z.	Wasser
5,66	p. z.	Weingeist
18,17	p. z.	Extrakt
		darin:
12,66	p. z.	Glycerin
2,81	p. z.	Zucker
0,30	p. z.	freie Säure (auf Äpfelsäure berechnet)
0,30	p. z.	Essigsäure
0,024	p. z.	Salicylsäure
0,17	p. z.	Mineralbestandteile

(phosphorsaure, schwefelsaure und Chloralkalien und alkalische Erden).

Er ist demnach (auch deutsche Kaisertranklimonade genannt) ein mit Salicylsäure, Glycerin, Zuckerlösung und Zimtaufgufs bereiteter rotgefärbter Obstwein. Preis Mk. 1—1,50 pro Flasche.

Hugo Bornträger.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von J. F. **Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 50. VII. Jahrgang. 24. Dezember 1887.

Vereinsnachrichten.

Zum Eintritt in den Verein haben sich gemeldet:

Herr Dr. A. Isbert, I. Assistent der amtlichen Versuchsstation für Rheinpreufsen, in Bonn.

„ „ J. A. Buchol, Apotheker in Erfurt.

Original-Abhandlungen.

Mitteilung aus Schmitts Laboratorium zu Wiesbaden.

Beiträge zur Analyse der Thone.

Auf Seite 214 dieses Jahrgangs des *Repertorium der analytischen Chemie* besprach ich einige Fehlerquellen der üblichen Bestimmung von Kieselsäure und Thonerde, welche nicht ohne Einflufs auf Wertschätzung von Thonen sind. Ich empfehle schliefslich den durch Ammoniak gefällten, geglühten Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd in verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumen Säure und Wasser) wieder zu lösen, die stets zurückbleibende Kieselsäure in Abzug zu bringen und der Hauptmenge Kieselsäure, wenn dieselbe in nämlicher Probesubstanz bestimmt war, hinzu zu rechnen, auf diese Weise das nochmalige Eindampfen des Kieselsäurefiltrates vermeidend. Das ist nun falsch. Die durch Ammoniak gefällte Thonerde enthält stets Kieselsäure, mag man in einer Porzellan- oder in einer Platinschale die Fällung vornehmen, wenn das angewandte Ammoniak Kieselsäure enthielt; und das ist stets der Fall, wenn, wie üblich, das Ammoniak in Glasgefäfsen aufbewahrt wird. Aus diesem Grunde erweisen sich

fast alle, aus ammoniakalischer Lösung gefällten Oxydniederschläge kieselsäurehaltig; ich habe das z. B. auch stets beobachtet, wenn ich Mangansuperoxydhydrat durch Brom oder durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak niederschlug, auch ohne Anwendung höherer Temperatur, wogegen das selbst bei Gegenwart von sehr vielem Ammoniak gefällte Mangansulfür keine Kieselsäure oder nur Spuren davon enthielt.

Bezüglich des Thonerdeniederschlages führe ich hier einige Versuche an. Zur Verwendung waren Lösungen gekommen, welche aus Thonen durch Flufssäure und Schwefelsäure, Digestion, reich-gelindes Glühen bis zum Verjagen der freien Schwefelsäure und Aufnahme in Salzsäure dargestellt waren. — Sie konnten demnach keine Kieselsäure enthalten und waren stets absolut klar. Die Fällungen No. 1—5 waren in Schalen aus Berliner Porzellan, die No. 6 in einer Platinschale vorgenommen.

1. Angewandt:	0,5000 g	Substanz;	Niederschlag	($Al_2O_3+Fe_2O_3+SiO_2$)	wog	0,2265 g
2. „	0,5000 g	„	„	„	„	0,2277 g
3. „	0,5000 g	„	„	„	„	0,1624 g
4. „	1,1364 g	„	„	„	„	0,1848 g
5. „	0,5085 g	„	„	„	„	0,1600 g
6, „	0,5224 g	„	„	„	„	0,2243 g

darin enthalten:

1.	0,0050 g	$SiO_2 = 1,00$	p. z.
2.	0,0018 g	„ $= 0,36$	p. z.
3.	0,0037 g	„ $= 0,74$	p. z.
4.	0,0036 g	„ $= 0,31$	p. z.
5.	0,0044 g	„ $= 0,84$	p. z.
6.	0,0016 g	„ $= 0,30$	p. z.

Es ist jedoch dringend geboten, vor der Fällung der Thonerde, wenn man dieselbe in der durch Schmelzen mit Alkalikarbonat- oder auch event. durch Lösen in Salzsäure — aufgeschlossenen Probe vornehmen will, die Kieselsäure durch doppeltes Eindampfen vollständig abzuscheiden und die bei der Thonerde gefundene Kieselsäure als nicht zur Probesubstanz gehörig zu betrachten.

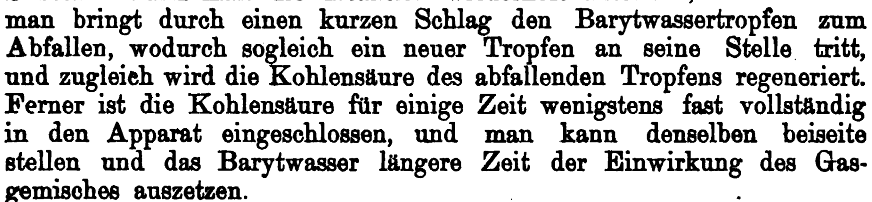
In den meisten Silikatanalysen summieren sich die Einzelbestimmungen auf mehr als 100; auch bei den sehr zahlreichen von mir ausgeführten Analysen finden sich nur äusferst wenige, bei welchen die Summe unter 100 bleibt, während letzteres Ergebnis bei sorgfältigem Auswaschen als das normale betrachtet werden mufs. Diese Anomalie findet durch den oben besprochenen Vorgang ihre Erklärung.

Wiesbaden, Dezember 1887. MEINEKE.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Über den Nachweis sehr kleiner Mengen Kohlensäure und andrer gasförmiger Körper, von Oskar Rössler. Ein kleines Reagensglas oder eine dünnwandige Glasröhre wird unten zu einem Kapillarfaden ausgezogen, nach oben umgebogen und abgeschnitten. Aus einer dünneren Glasröhre wird ein geeigneter Kapillartrichter so eingesetzt, daſs dessen Spitze 1,5 bis 2 cm vom Boden der Schnabelröhre absteht. In das trockene geschnäbelte Rohr bringt man die Probe, setzt den Kapillartrichter auf, welcher so weit mit Barytwasser gefüllt wird, als durch die doppelte Oberflächenspannung noch gut festgehalten werden kann. Es bleibt so am untern Ende ein kleiner Tropfen der Flüssigkeit hängen. Nun taucht man den untern Teil des Apparates in Salzsäure. Dieselbe flieſst durch den Kapillarschnabel ein, die Kohlensäure entwickelt sich und bringt in dem Tropfen, der sich an Ende des Kapillartrichters befindet, die gewünschte Trübung hervor, während der Kapillarschnabel durch einen durch Kapillarität festgehaltenen Flüssigkeitsfaden geschlossen bleibt. — Mit der gleichen Menge Substanz kann man die Reaktion wiederholt anstellen; man bringt durch einen kurzen Schlag den Barytwassertropfen zum Abfallen, wodurch sogleich ein neuer Tropfen an seine Stelle tritt, und zugleich wird die Kohlensäure des abfallenden Tropfens regeneriert. Ferner ist die Kohlensäure für einige Zeit wenigstens fast vollständig in den Apparat eingeschlossen, und man kann denselben beiseite stellen und das Barytwasser längere Zeit der Einwirkung des Gasgemisches auszetzen.



Auf entsprechende Weise lassen sich auch alle andern Gase qualitativ nachweisen, die scharfe und charakteristische Reaktionen geben. So z. B. füllt man zum Nachweis von Salpetersäure den Trichter mit konzentrierter Eisenvitriollösung und zersetzt das mit einem Überschuſs von Kochsalz gemischte salpetersaure Salz mit konzentrierter Schwefelsäure. Die dabei entweichende chlorsalpetrige Säure und Chlorsalpetersäure bewirken eine intensive braunschwarze Färbung des Eisensulfattropfens.

Vf. stellte durch Versuche fest, daſs es mittels des beschriebenen Apparates möglich ist noch 0,02 Milligramm Kohlensäure nachzuweisen. (*Berl. Ber.* 1887. 2629.) M. Ripper.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure, von A. Isbert und A. Stutzer. Für Phosphorsäurebestimmungen, bei denen es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, vorzugsweise für die Betriebskontrolle in Düngerfabriken, empfehlen Vf. folgende Methode:

5 g der Untersuchungssubstanz werden mit Salzsäure, resp. Königswasser, in einem $^1/_2$ Literkolben erwärmt, nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, filtriert, 50 ccm des Filtrats mit Ammoniak im Überschuſs versetzt, mit Salpetersäure angesäuert und mit Ammoniummolybdat versetzt. Der gelbe Niederschlag wird nach völligem Absitzen erkalten gelassen (bei 60—70° C scheidet sich derselbe in 15 Minuten vollkommen ab), unter öfterem Dekantieren mit kaltem Wasser, auf das Filter gebracht und ausgewaschen. (Das phosphormolybdänsaure Ammon ist in Wasser fast unslöslich, dagegen das kieselmolybdänsaure Ammon leicht löslich, daher braucht man, wenn man mit Wasser auswäscht, die Kieselsäure nicht abzuscheiden, ohne dabei Verluste an Phosphorsäure zu haben.) Der Niederschlag wird samt dem Filter in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und destilliert; wobei das übergehende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und mit Rosolsäure als Indikator durch Titration bestimmt wird. Folgende Zahlen bringen die Genauigkeit der Methode zum Ausdruck:

	Gewichtsanalytische Methode.	Destillationsmethode.
Phosphorit	25,70 p. z.	25,74 p. z.
Guano	21,41 p. z.	21,45 p. z.
Knochenmehl	25,10 p. z.	25,33 p. z.
Doppelsuperphosphat	42,60 p. z.	42,66 p. z.
Thomasphosphat	16,76 p. z.	16,69 p. z.
Knochenmehl	21,35 p. z.	21,44 p. z.
Phosphorit	23,76 p. z.	23,74 p. z.
Phosphorit	20,90 p. z.	21,01 p. z.
Guano	10,37 p. z.	10,43 p. z.

(*Zeitschrift f. analyt. Chemie.* **26.** 583.) M. RIPPER.

Zur Kenntnis der Knochenfette, von E. VALENTA. Zur Prüfung der Knochenfette des Handels auf ihre Reinheit beziehungsweise ihren technischen Wert schlägt Vf. folgende Bestimmungen vor:

1. Wassergehalt: durch Trocknen einer gewogenen Menge des Fettes bei 110° C.

2. Aschengehalt: durch Einäschern von 5—7 g Fett in einer Platinschale.

3. Kalkbestimmung wird in der Asche vorgenommen.

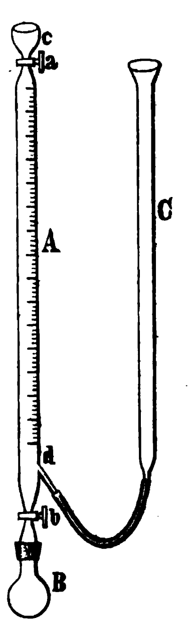
4. Bestimmung der Gesamtfettsäuren. 5 — 10 g des Fettes werden in ein kegelförmig geformtes Becherglas mit einer Natronlauge (von 38° R.), welche mit dem doppelten Volumen Alkohol gemischt wurde, verseift. Nachdem der Alkohol abgedunstet, wird Wasser zugefügt und die gelöste Seife mit Schwefelsäure zersetzt. Nun erhitzt man auf dem Wasserbade so lange, bis die Fettschicht sich von der Flüssigkeit getrennt hat, worauf man eine gewogene Menge (5 g) Stearinsäure zusetzt und erstarren läſst. Der Fettkuchen wird abgehoben, die Säure durch reines Wasser ersetzt, und der Fettkuchen

wieder umgeschmolzen. Hierauf schmilzt man denselben nochmals um, trocknet ihn mit Fliefspapier ab, schmilzt ihn in einer Platinschale, trocknet abermals mit Fliefspapier, und dann wird bei 110 ° fertig getrocknet und gewogen.

5. Bestimmung der freien Fettsäuren. 5—10 g Fett mit der entsprechenden Menge absolut. Alkohol gekocht und mit ¹/₅ Normalkali titriert.

6. Zur Bestimmung des Verseifungswertes, der Jodzahl und des Schmelzpunktes der Fettsäuren werden 10 g Fett verseift und nach der Methode von E. VALENTA und v. HÜBL [1] weiter behandelt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes wird nach POHL vorgenommen. — Für die Praxis genügt meistens die Durchführung der Bestimmung der Gesamtfettsäuren, des Schmelzpunktes derselben und der freien Fettsäuren. (*Zeitschr. chem. Ind.* 1887. 261.) M. RIPPER.

Über die Bestimmung von metallischem Eisen in Schlacken, von G. NEUMANN. Nachdem Vf. eine Kritik über die zwei bis jetzt existierenden Methoden zur Bestimmung von metallischem Eisen neben Eisenverbindungen gibt (Digerieren mit Quecksilberchlorid und Digerieren mit Kupfervitriol), beschreibt derselbe ein sehr genaues und schnelles Verfahren, welches auf der Messung der äquivalenten Menge Wasserstoff durch Säuren aus dem metallischen Eisen in den Schlacken beruht. Es bedient sich hierzu eines Apparates, den Vf. Hydrometer nennt.



A ist eine ungefähr 80 ccm fassende, 1 cm weite graduierte Röhre, deren Nullpunkt direkt unter dem Hahne *a* liegt. Der untere Hahn *b* mufs eine 0,5 cm weite Bohrung besitzen, um den Gasblasen freien Durchgang zu verschaffen. Die Röhre ist mit einem Gummischlauch mit dem 50—100 ccm fassenden Zersetzungskolben *B* verbunden. Ferner steht die Röhre *A*, durch den Ansatz bei *d* (zweckmäfsig bildet *d* mit *A* einen Winkel von 45°) mit der Niveauröhre *C* in Verbindung. Die Handhabung ist äufserst einfach. Nachdem das Kölbchen *B* mit der zu untersuchenden Substanz beschickt ist, wird es fast bis zum Rande mit Wasser angefüllt und nun mittels Gummischlauches mit *A* verbunden, Hahn *b* und *a* geöffnet und aus dem Niveaurohr so lange Wasser nachgefüllt, bis die Bohrung des Hahnes *b* gefüllt ist. Nun wird *b* geschlossen und die ganze Röhre *A* mit Säure gefüllt. Nachdem *a* zugesperrt, wird *b* geöffnet. Die Säure mischt sich mit dem Wasser und es tritt Zersetzung ein. Sollte dieselbe in der Kälte nicht stattfinden, so wird das Kölbchen längere Zeit erwärmt. Das entbundene Gas sammelt sich in der Röhre *A* an

[1] *Dingl. polyt. Journ.* 249. 273. 253. 281.

und wird nach dem Erkalten des Apparates und dem Einstellen der Niveauröhre abgelesen. Sollten die Schlacken mit Säuren neben Wasserstoff noch andre Gase, wie Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff entwickeln, so wird, nachdem aus der zu zersetzenden Substanz alles Gas entbunden, mittels des Hahnes *a* aus dem Trichter *c* so lange mit Lackmus blau gefärbte Kalilauge einfließen, wobei Hahn *b* geschlossen und die Niveauröhre tief gestellt ist, bis die Blaufärbung des Lackmus deutlich stehen bleibt. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* **26.** 530.)

M. Ripper.

Neues Reagens auf Kupfer. Aliamet benutzt als Reagens auf Kupfer eine kaltgesättigte Lösung von Natriumsulfid, welcher er eine geringe Menge Pyrogallussäure zugesetzt. Die farblose Lösung, welche sich längere Zeit unverändert hält, gibt mit Kupfersalzlösungen von mittlerer Konzentration eine blutrote Färbung, ähnlich derjenigen des Eisensulfocyanids. Bei einer Verdünnung der Kupfersalzlösung von 1:2000 ist die Reaktion sehr deutlich; bei einer Verdünnung von 1:3 000 000 ist noch eine orangerötliche Färbung bemerkbar. (Durch *Pharm. Centralh.* 1887. 600.)

Raupenstrauch.

Quantitative Bestimmung von Eisen in Knochenkohle. R. Davidson benutzt zur Bestimmung von Eisen in Substanzen, welche wie beispielsweise Knochenkohle nur 0,1 bis 1 p. z. Eisenoxyd enthalten, eine Lösung von Zinnchlorür. Dieselbe ist auf eine Eisenchloridlösung, welche 0,01 g Eisenoxyd in 1 ccm enthält, eingestellt und von solcher Verdünnung, daſs 2,5 ccm etwa 1 ccm Eisenlösung entsprechen. Die Ausführung der Einstellung der beiden Lösungen wird vorgenommen, indem man ein gemessenes Volumen Eisenlösung mit 5 ccm Salzsäure und 10 ccm Wasser in einem 100 ccm-Kolben zum Kochen erhitzt und so lange Zinnchlorürlösung zufließen läſst, bis die Farbe verschwindet. Die Resultate, welche Vf. durch Titration mit den genannten Lösungen erhielt, sind genauer, als bei dem üblichen Verfahren, welches auf der Reduktion mit Zink und Titration mit Permanganat oder Bichromat beruht. Den Vergleich des Verfahrens nahm Vf. in der Weise vor, daſs frisch hergestellte und gebrauchte Knochenkohle, zu je 2 g, im Platintiegel verbrannt wurden. Der Rückstand wurde in je 5 ccm Salzsäure und 10 ccm Wasser gelöst. Bei der Titration mit Permanganat wurde das Eisenoxyd mit Zink reduziert, bei der Titration mit Bichromat mit Zinnchlorür, weil die Reduktion mit Zink zu niedere Zahlen ergab. Bei dem Zinnchlorürverfahren wurden vor der Titration 5 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugefügt und gekocht. Die Versuche sind je viermal ausgeführt und das Mittel hieraus gezogen. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Frische Knochkohle.		Alte Knochenkohle.	
	Gehalt.	Mittlerer Versuchsfehler.	Gehalt.	Mittlerer Versuchsfehler.
Bichromatverfahren	0,113 p. z. Fe_2O_3	0,024 p. z. Fe_2O_3	0,787 p. z. Fe_2O_3	0,0135 p. z. Fe_2O_3
Permanganatverfhr.	0,180 p. z. „	0,0117 p. z. „	0,835 p. z. „	0,0117 p. z. „
Zinnchlorürverfhr.	0,228 p. z. „	0,0059 p. z. „	0,826 p. z. „	0,0065 p. z. „

Da der Versuchsfehler bei dem Zinnchlorürverfahren am kleinsten ist, zieht DAVIDSON dasselbe allen andern Verfahren vor. Die Titration läſst sich in 5 Minuten ausführen; die Chlorürlösung muſs aber, da dieselbe sich nicht lange hält, jedesmal frisch bereitet werden. (*Journal of the Soc. Ind.* 1887. Bd. 6. 421.) RAUPENSTRAUCH.

Über den Nachweis freier Säuren im Mageninhalte. Bekanntlich ist es nicht leicht, freie Salzsäure im Magensafte nachzuweisen, da die Reaktion durch die im Mageninhalte vorhandenen Peptone und Albuminate, oder die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Säuren nebeneinander, oder durch das Vorhandensein saurer Salze gestört wird. J. BOAS hat nun durch Modifikation eines älteren UFFELMANNschen Verfahrens eine Methode gefunden (*Deutsche med. Wochenschr.* No. 39), nach welcher einfach und sicher freie Salzsäure im Mageninhalte bestimmt werden kann. Man bringt 3 bis 4 Tropfen einer alkoholischen Tropäolinlösung (0,1:100,0) in ein kleines Porzellanschälchen, verteilt dieselben durch Schwenken an der Wandung und läſst dann 3 bis 4 Tropfen des filtrierten Magensaftes zuflieſsen. Man erwärmt nun vorsichtig. Bei Anwesenheit von Salzsäure entstehen violette Spiegel mit lilla Rändern, die auf Zusatz von Äther persistieren. Diese Methode verdient nach AUG. BRUNNER den Vorzug vor der gleichfalls von BOAS empfohlenen mit Tropäolinpapier. BR. gibt zur Prüfung des Magensaftes folgendes Verfahren an:

Zunächst wird mit Lakmus- und Kongopapier die Reaktion festgestellt. Die Salzsäure wird nach dem Verfahren von BOAS nachgewiesen. Die Milchsäure wird mit Eisenchlorid-Karbollösung bestimmt. Man versetzt 1 ccm einer Lösung von 0,4 Karbolsäure in 30,0 Wasser und 1 Tropfen Liq. ferri sesquichlor. in einem Reagensglase tropfenweise mit der Magenflüssigkeit. Ist Milchsäure zugegen, so geht die schöne blaue Farbe der Eisenchlorid-Karbollösung in gelb über (UFFELMANN). Essig- wie Buttersäure lassen sich schon durch den Geruch wahrnehmen und sind bekanntlich leicht nachzuweisen. (*Pharm. Centralh.* 1887. S. 581.) RAUPENSTRAUCH.

Über die Ursachen des zerstörenden Angriffs verschiedener Wässer auf Bleiröhren, von MAX MÜLLER. Die oft beobachtete Erscheinung, daſs Wasserleitungsröhren aus Blei, besonders in Kalk oder Zement gebettete, sich in kurzer Zeit total korrodiert erwiesen, ist von verschiedenen Seiten auf verschiedene Ursachen zurückgeführt worden. Vf. gibt nun an, daſs einen wesentlichen Einfluſs auf die Angreifbarkeit der Bleiröhren die in Wasser gelösten Gase ausüben. Dieser Einfluſs wurde durch zahlreiche Versuche studiert, die er mit blanken Bleistreifen und destilliertem Wasser, welches die in Betracht kommenden Gase: Kohlensäure und Sauerstoff, in entsprechendem Verhältnisse enthielt, im kleinen anstellte. Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind folgende:

Wasser, welches nur Sauerstoff und keine Kohlensäure enthält, greift Blei nur sehr mäſsig an, während durch das Hinzutreten geringer

Mengen Kohlensäure eine schnelle und weitgehende Korrosion erfolgt. Hierbei bildet sich ein weifser, sich leicht ablösender Bleiniederschlag. Ist die Kohlensäure dem Volumen nach etwa in doppelter Menge des Sauerstoffs enthalten, so erfolgt der energischste Angriff. Durch einen gröfseren Gehalt an Kohlensäure, 1½ Vol. p. z. und mehr bei normalem Sauerstoffgehalt, wurde ein sichtbarer Angriff vollkommen verhindert. Neben dem sich bildenden weifsen Niederschlag war Rücksicht zu nehmen auf die Menge des im Wasser gelösten Bleies. Dieselbe ist bei an Kohlensäure armem Wasser sehr gering; mit steigendem Kohlensäuregehalt wächst dieselbe. Ganz bedeutende Mengen Blei gehen in die wässerige Lösung, wenn Bleiplatten abwechselnd mit Luft- und kohlensäurehaltigem Wasser in Berührung gebracht werden. Die Lösung des Bleies erfolgt aber hierbei nur langsam. Es wird also ein Wasser, welches längere Zeit in einem Rohre gestanden hat, reichere Mengen Blei gelöst enthalten, als bei flottem Hindurchlaufen.

Die Versuche, welchen Einflufs neben den genannten Gasen die unter normalen und abnormalen Verhältnissen im Wasser vorkommenden Bestandteile auf die Angreifbarkeit des Bleies ausüben, ergaben im wesentlichen:

Sehr geringe Mengen Ammoniak in Verbindung mit Kohlensäure schützen das Blei vor dem Angriff. Bei Gegenwart gröfserer Quantitäten Ammoniak gehen stets geringe Mengen Blei in Lösung.

Ätzkalklösung und kohlensäurefreies Ätznatron greifen Blei bei Gegenwart von Luft stark an. Bei Abwesenheit von Sauerstoff geschieht dieses nicht. Bleiröhren, welche in Kalk- oder Zementputz liegen, welcher abwechselnd feucht und wieder trocken wird, oder wo beständig Feuchtigkeit zirkuliert, werden daher stark angegriffen, da im ersteren Falle die bleihaltige Kalklösung beim Trocknen nach aufsen effloresziert und die abermals hinzutretende Feuchtigkeit frische, sauerstoffhaltige Kalklösung mit dem Bleirohr in Berührung bringt, während im zweiten Falle die bleihaltige Kalklösung stets fortgeführt und durch neue ersetzt wird. In trockenem Verputz wird das Rohr nicht angegriffen. Bei Neuanlagen ist also darauf zu sehen, dafs in der feuchten Erde, in welche die Bleiröhren gelegt werden, kein Kalk enthalten sei.

Natriumkarbonat in geringer Menge aktivem, destilliertem Wasser zugesetzt verhindert die Lösung des Bleies, wenn jedoch absolut kohlensäurefreies, aber lufthaltiges Wasser angewandt wird, so findet Lösung statt. Bei Anwesenheit von Natriumbikarbonat wird keine Spur Blei gelöst, es wird sogar gelöstes Blei präzipitiert. Genau wie dieses Salz verhält sich Calciumbikarbonat. Dieses Salz, das in Flufs- und Grundwasser oft vorkommt, schützt also Bleiröhren sicher vor Angriff.

Wenn in einem Wasser schwefelsaurer Kalk und Kohlensäure enthalten sind, so wird Blei gelöst. Wenn noch das Bikarbonat des Kalkes dazukommt, findet keine Lösung statt.

Chloride, Nitrate und geringe Mengen von Ammoniakverbindungen, sowie organische Substanzen haben weder einen schützenden noch zerstörenden Einflufs auf die Angreifbarkeit des Bleies.

Nach diesen Angaben scheint es möglich, durch Untersuchung eines Wassers feststellen zu können, ob es für den Genufs ungefährlich durch Bleiröhren zugeführt werden kann, oder ob dem Bedenken entgegenstehn. Vf. wird die im kleinen ausgeführten Versuche auch im grofsen kontrollieren. (*Journ. f. prakt. Chem.* 1887. 318—340.)

RAUPENSTRAUCH.

2. Nahrungs- und Genufsmittel.

Nachweis von Anilinfarben in Rotwein, Obstsäften und dgl., von KARL OTTO CURTMANN. Vf. benutzte die HOFMANNsche Isonitril-Reaktion, um Anilin- (respektive Rosanilin-) Derivate zu entdecken. Selbst bei sehr boukettreichen Weinen, die mit Anilinfarben versetzt werden, macht sich der charakteristische Isonitrilgeruch noch bemerkbar. (*Zeitschr. anal. Chem.* **26.** 556.)

M. RIPPER.

Kaffeefarben. K. SYKORA hat einige Farben, welche zum „Appretieren" billiger Sorten oder auch verdorbenen Kaffees verwendet werden, untersucht und folgende Zusammensetzung gefunden:

I. Ein Gemenge von Indigo, Kohle, chromsauren Blei und Porzellanerde.

II. (approximativ): 5 p. z. Indigo, 10 p. z. Kohle, 4,5 p. z. $PbCrO_4$, 65,5 p. z. Porzellanerde, 15 p. z. Ultramarin.

III. (approximativ): 5 p. z. Indigo mit einem organischen gelben Farbstoff, 3 p. z. Kohle, 8 p. z. $PbCrO_4$, 82 p. z. Porzellanerde, 2 p. z. Ultramarin.

IV. (approximativ): 12 p. z. Indigo und organischen gelben Farbstoff, 5,5 p. z. Kohle, 4,5 p. z. $PbCrO_4$, 6,6 p. z. Porzellanerde und 12 p. z. Ultramarin. (*Chem. Centralbl.* 1887. No. 47.)

RAUPENSTRAUCH.

Bieranalyse, von O. Reinke.

	Spez. Gewicht	Scheinb. Extrakt	Wirklicher Extrakt	Alkohol Gew. p. z.	Säure als Milchsäure berechnet	Maltose	Dextrin	Gesamt-Stickstoff	Asche	Phosphor-säure	Stammwürze	Scheinbare Vergärung	Wirkliche Vergärung	
Exportbier	1,0157	4,09	5,95	4,07	0,18	1,26	2,42	0,0875	0,231	0,098	13,777	70,29	56,86	blank, braungelb, nur durch Farbmalz sich von 2 unterscheidend.
Lagerbier	1,0156	4,06	5,70	3,95	0,16	1,49	2,27	0,0726	0,209	0,088	13,30	69,47	57,14	blank, gelb.
Helles Lagerbier	1,0258	6,448	8,173	4,43	0,088	2,44	3,43	0,0859[1]	0,26	0,115	16,55	60,5	50,63	blank, Spuren Harz, Eiweifs, Hefe.
Dunkles Bier ..	1,0252	6,515	7,726	3,17	0,053	2,97	2,54	0,0907	0,221	0,075	13,81	52,9	44,05	dunkelbraun, gut moussierend, vollmundig; Spuren Hefe.
Exportbier[2] ...	1,01955	5,05	6,75	4,00	0,176	2,10	3,68	0,0570	0,187	0,067	14,40	64,93	53,13	hellglb., sehrblank, geringe Spuren Eiweifs, todteHefe, süfs schmeckend.
Porter aus Chili	1,0124	3,237	5,16	4,19	0,122	1,05	2,38	0,0695	0,229	0,081	13,22	75,56	60,96	
Porter, deutsch	1,0461	11,7	12,9	3,18	—	—	—	0,099	—	—	18,77	37,73	31,27	

(*W. Brauer*. 1887. 795.) M. Ripper.

[1] Davon 0,156 Eiweifsstickstoff, 0,0065 Peptonstickstoff und 0,0638 p. z. Amidostickstoff.
[2] Bereits in Südamerika gewesen.

8. Pharmazie.

Liquor Ferri albuminati Drees besteht nach W. Grüning (*Pharm. Zeitschr. f. Rufsland*) aus:

0,50	p. z.	Eisenoxyd
3,04	„ „	Albumin
24,80	„ „	Alkohol
0,0227	„ „	Chlor

Dasselbe soll folgenden Anforderungen entsprechen:
spez. Gew. 0,982—0,986 (= 22,5—25 p. z. Alkohol),
Reaktion neutral resp. kaum alkalisch,
es enthält nicht unter 0,5 p. z. Eisenoxyd
resp. 0,35 „ „ met. Eisen
„ „ „ über 0,7 „ „ Chlor.

In einem mit Pergamentpapier bespannten Dialysator gebe es so viel Eisenalbuminat ab, dafs sich das Eiweifs deutlich nachweisen läfst.

Eiweifs, frisches Blut und 10 p. z. Kochsalzlösung dürfen keine Fällung geben.

10 ccm der Flüssigkeit dürfen mit 1—2 Tropfen verdünnter Salzsäure keine Trübung geben.

Dasselbe wird aus Hühnereiweifs, essigsaurem Eisenoxyd, Aqua Cinnamomi und 90 p. z. Alkohol dargestellt. (Näheres *Pharm. Ztg.* **32**. 659.

In demselben Präparate fand Eugen Dieterich-Helfenberg:

Abdampfungsrückstand	3,59	p. z.
Alkoholfällung	3,52	„ „
Asche (neutral)	0,68	„ „
Eisenoxyd	0,57	„ „
Alkohol	14,54	„ „

Zucker war abwesend; Ammoniak zugegen. Danach liefse sich das Präparat darstellen aus:

3 g Albuminis ex ovis sicci

löst man in:

30 g Aquae Cinnamomi

aufserdem verdünnt man

12 g Liqu. Ferri oxychlorati

mit

40 g Aquae destillatae
12 g Spiritus

mischt beide Flüssigkeiten und setzt

1 g Liq. Ammonii caust.

hinzu. (Fischer, *Neuere Arzeneimittellehre.* 2. Aufl. p. 223.)

Alsdann mischt man, dekantiert und koliert. Diese Vorschrift liefert ein ausgezeichnstes Präparat, obgleich das Dreesschen Präparat als das beste anzusehen ist.

Das Präparat von Drees ist eine ölige, rotbraune, alkoholische, zimtartig riechende Flüssigkeit von süfsem Geschmacke und schwach-alkalischer Reaktion, in Wasser mischbar und beim Kochen, sowie Zusatz von Alkohol ohne Fällung bleibend, wird hingegen von konz. Kochsalzlösung oder Salzsäure gefüllt; es mischt sich mit Milch und

Chylus und andern albuminhaltigen Flüssigkeiten ohne Gerinnung oder Fällung, welches Verhalten als die Hauptbedingung eines guten Liqu. Ferri albuminati gilt. (*Pharm. Ztg.* **32.** 659.) Hugo Bornträger.

Kleine Mitteilungen.

Roburit ist nach E. Lietzmann als ein sehr starker und vor allem sicher wirkender Sprengstoff anzusehen. (*Dampf.* **4.** 747—748).
Hugo Bornträger.

Ditana digitifolia, ein von Professor Nestore Giurleo in Perugia angepriesenes Galactagogum, ist nach H. Rusby als Schwindel zu betrachten. (*Therap. Gaz.* 588.) Hugo Bornträger.

Sida floribunda ist nach Martinet als ein sehr kräftiges Wurmmittel anzusehen. (*Therap. Gaz.* 608.) Hugo Bornträger.

Potentilla canadensis L. (Potentilla s. Tormentilla sarmatosa) ist als neues Mittel gegen Nachtschweiſs in Amerika empfohlen; man vermutet, daſs diese Wirkung durch einen Gehalt an Tormentillsäure bedingt ist, da die Pflanze überhaupt groſse Ähnlichkeit mit der europäischen Potentilla Tormentilla (Tormentilla erecta L.) hat. (*Therap. Gaz.* 646.) Hugo Bornträger.

Collinsonia Canadensis L., eine zu den Cunileen zählende Labiate, ist nach Shoemaker ein gutes Mittel gegen Blasenkrankheiten, akute Cystitis, Kolik, Magenkrampf, Lumbago, Erschlaffung des Zäpfchens, Chorea, Keuchhusten und Quetschungen, sowie Riſswunden; ferner gegen Maden, Würmer. Man nimmt die Tinktur 1 : 4 auch gegen Fieber und Schlangenbiſs. (*Pharm. Ztg.* **32.** 661.)
Hugo Bornträger.

Salix nigra, die amerikanische Weide, wird von Payne als treffliches Mitte bei Sexualkrankheiten empfohlen. (*Med. Bulletin.* Sept. 274).
Hugo Bornträger.

Warner's Safe Cure enthält nach einer Mitteilung des Berliner Polizeipräsidiums im Hauptbestandteile amerikanisches Wintergrün, so daſs der Wert der 500 g Flasche statt 4 Mk. nur 2 Mk. beträgt. (*Pharm. Ztg.* **32.** 665.)
Hugo Bornträger.

Heilmittel gegen Genickstarre besteht nach einer Mitteilung des Berliner Polizeipräsidiums vom 17. November 1887 aus stark wasserhaltiger, lockerer, aufgerührter Seife, welche mit Kampfer und Nelkenöl versetzt ist. Dasselbe wird vom Kaufmann B. Rochow für Mk. 3 verkauft und repräsentiert einen Wert von 1 Mk. 56 Pfg. Heilkraft wertlos. (*Berl. Familien-Zeitung.* No. 138, 3.)
Hugo Bornträger.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von J. F. **Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium
der
Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 51. VII. Jahrgang. 31. Dezember 1887.

Vereinsnachrichten.

Zum Eintritt in den Verein haben sich gemeldet:

Herr Hofrat Professor Dr. ENGLER, Direktor des chemischen Laboratoriums zu Karlsruhe.
„ Dr. C. BOTTLER, Chemiker zu Biebrich.
„ C. REINHARDT, Chemiker des „Vulkan" zu Duisburg-Hochfeld.
„ Dr. J. PINETTE, Hilfsarbeiter für technisch-chemische Untersuchungen am SCHMITTschen Laboratorium zu Wiesbaden.
„ ARTHUR THIEME, Chemiker in Ludwigshafen a./Rhein.
„ Dr. A. ISBERT, I. Assistent der amtlichen Versuchsstation für Rheinpreufsen, in Bonn.
„ Dr. J. A. BUCHOL, Apotheker in Erfurt.

Bericht über die X. ordentliche Generalversammlung

abgehalten zu Frankfurt a/Main am Sonntag den 27. November.

Nach Eröffnung der Versammlung begrüfst der Vorsitzende die Anwesenden mit einem Hinweis auf die im Laufe des Jahres, namentlich durch das Hinscheiden des bisherigen Geschäftsführers Dr. SKALWEIT eingetretenen Verhältnisse, gedachte dabei insbesondere der Thätigkeit desselben und bat, das Andenken des Verstorbenen durch Erheben von den Plätzen zu ehren. Nachdem dasselbe geschehen, erstattete derselbe Bericht über die im Laufe des Jahres von seiten des Vorstandes unternommenen Schritte unter besonderer Berücksichtigung der auf der

letzten Generalversammlung gefaſsten Beschlüsse und die während des Jahres mündlich und schriftlich an den Vorstand gelangten Wünsche und Anträge. Einzelne Briefe gelangten hierbei zur Verlesung. Bezüglich der „Staatsexamenfrage“ ging daraus hervor, daſs sich der Vorsitzende wiederholt mit den in Betracht kommenden Behörden bezw. deren Vertretern in persönliche Verbindung gesetzt und den Wünschen des Vereins nach möglichster Förderung der Angelegenheit Ausdruck gegeben habe. Von den maſsgebenden Herren im preuſsischen Kultusministerium seien ihm die nachdrücklichsten Versicherungen geworden, daſs man der Frage nach wie vor die gröſste Aufmerksamkeit schenke, da man ja in allen bis dahin vernommenen Kreisen übereinstimmend der Meinung sei, daſs man den laut gewordenen Wünschen Rechnung tragen müsse. Der Herr Minister selbst, ganz besonders aber der Herr Unterstaatssekretär LUCANUS, Exzellenz, habe den dringenden Wunsch, die Frage zum Abschluſs gebracht zu sehen; allein von seiten Preuſsens sei bis zur Stunde alles geschehen, was hätte geschehen können. Die Sache sei zur Zeit an das Reich abgegeben und stehe dortselbst zur Erörterung; auch stehe es zu erwarten, daſs demnächst der Bundesrat sich mit der Frage befassen werde. Preuſsen werde als meist beteiligter Bundesstaat seinen Einfluſs geltend machen, eventuell selbstständig vorgehen.

Alsdann referierte der Vorsitzende über die Kassenverhältnisse des Vereins. Es ging daraus hervor, daſs nach sorgfältigster Prüfung gegen die Kassenführung des verstorbenen Geschäftsführers nichts zu erinnern ergab, zumal von seiten des Vormundes der Erben die Regulierung der Ansprüche des Vereins in promptester Weise erfolgte. Einnahme und Ausgabe schlossen p. 27. November mit einem Barbestand von Mk. 1461,94, welcher sich unter Berücksichtigung von noch nicht gezahlten Beiträgen mit Mk. 982,00 in ein Guthaben von Mk. 2343,94 gestaltet. Für die Spar- und Unterstützungskasse sind eingegangen und bei der Lebensversicherungs- und Ersparnisbank zu Stuttgart angelegt Mk. 1063,03.

Der Vorsitzende bat alsdann die Rechnungsrevisoren zu wählen; als solche gingen aus der Wahl hervor die Herren Dr. FILSINGER-Dresden und Dr. SONNE-Darmstadt. —

Hierauf verlas der Vorsitzende den provisorisch mit der Firma SPRINGER abgeschlossenen Vertrag betreff. Herausgabe der Zeitschrift und stellte denselben unter Bezugnahme auf das von ihm versandte Rundschreiben und die so eingeholte schriftliche Meinungsäuſserung aller Mitglieder mit dem Bemerken zu Diskussion, daſs sich nachträglich noch ein Herr im Prinzip gegen die vom Vorstande vertretende Ansicht betreffend innere und äuſsere Reform des Vereins erklärt habe; er lieſs zu diesem Zwecke alle eingegangenen Schriftstücke zur Einsichtnahme rundgehen. Da sich die Versammlung hierdurch überzeugen konnte, daſs die geplante Reform fast ausnahmslos gut geheiſsen, ja meist als äuſserst wünschenswert bezeichnet worden, erhob sich kein Widerspruch, als der Vorsitzende die satzungsgemäſse Behandlung der Anträge des Vorstandes empfahl und diese sofort zur Abstimmung stellte:

1. Antrag: Der Verein soll fürderhin den Namen „Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie“ führen. — Wird angenommen.

2. Antrag, den Vertrag mit Springer gutzuheifsen. — Angenommen.

3. Den Titel der Vereinszeitschrift v. 1. Januar 1888 ab „Zeitschrift für angewandte Chemie“, Fortsetzung der Zeitschrift für die chemische Industrie u. des Repertoriums für analytische Chemie, Organ der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie; zu nennen. — Angenommen.

4. Den Redakteur auf die Dauer von 5 Jahren zu wählen. — Angenommen.

5. Antrag, Herrn Dr. Ferd. Fischer zu Hannover zum Redakteur zu wählen. — Angenommen.

Herr Fischer, Hannover, stellt alsdann den Antrag, den bisherigen Vorstand mit der Geschäftsführung in der bisherigen prov. Weise bis zum kommenden Frühjahre zu betrauen. — Wird angenommen.

Herr Meineke, Wiesbaden, stellt den Antrag, eine Satzungsordnungs-Kommission mit dem Rechte der Zuwahl zu wählen, und schlägt vor, als Vorsitzenden dieser Kommission Herrn Schmitt-Wiesbaden, als Mitglieder die Herren Classen-Aachen, Filsinger-Dresden, Klinger-Stuttgart, Gilbert-Hamburg, Fischer-Hannover, Lintner-Weihenstefan, Schenkel-Braunschweig, zu wählen. — Angenommen.

Die Wahl des Ortes der nächsten Versammlung soll dem Vorstande überlassen bleiben, jedoch seien Heidelberg oder Leipzig in erster Linie zu berücksichtigen.

Herr Schäfer-Wiesbaden stellt den Antrag, den Erben des verstorbenen Geschäftsführers ein volles Gnadenquartal zu bewilligen, und wenn möglich der Schlufsnummer des Repertoriums ein Bild des Verstorbenen anzufügen. — Angenommen.

Sodann referierte Herr Filsinger-Dresden über die seitens der Rechnungsprüfungskommission vorgenommene Arbeit dahin, dafs die Aufstellungen mit den Belegen übereinstimmend gefunden worden, und dafs er dementsprechend Entlastung beantrage.

Zum Schlusse dankte der Vorsitzende den Anwesenden nochmals für das ihm bis dahin geschenkte Vertrauen und versprach auch fernerhin für das Gedeihen und die Entwickelung der Gesellschaft, soweit es seine vielen Berufsgeschäfte erlaubten, mit aller Energie thätig zu sein. Bei dem Interesse, welches sich allerwärts für die Neugestaltung der Verhältnisse bekundet habe, hoffe er, ermutigt durch die zahlreichen Anmeldungen, dafs das gesteckte Ziel, eine grofse deutsche Gesellschaft von Vertretern aller Zweige der angewandten Chemie zu schaffen, baldigst erreicht sein werde.

Die Anwesenden dankten auf Antrag des Herrn Klinger, Stuttgart, ihrerseits dem Vorsitzenden für seine Bemühungen durch Erheben von den Plätzen, worauf die Versammlung auseinandergeht ging.

Schlufs der Sitzung 1½ Uhr.

An die Versammlung schlofs sich im Hôtel Jacobi ein gemeinsames Festmahl, das die Versammelten in gehobener Stimmung bis

zum späten Abende und Abgang der einzelnen Eisenbahnzüge zusammen hielt.

Es erübrigt mir nur noch zu bemerken, dafs der vorstehende Bericht leider in Verhinderung und durch Abwesenheit von hause bedingt, nicht früher fertig gestellt werden konnte. Ich bitte dieserhalb die sämtlichen Herren Mitglieder um Entschuldigung. Da die Redaktion des Vereinsblattes, die ich ja auch nur dem Namen nach während des bisherigen Provisoriums führen konnte, mit dem 1. Januar in die bewährten Hände des Herrn Dr. FISCHER übergeht, hoffe ich, dafs man über die teilweise recht mangelhafte Beschaffenheit der letzten Nummern des Vereinsblattes nicht zu strenge zu Gericht sitzen wird. Meinen sämtlichen Herren Mitarbeitern ist es aber auch nicht möglich gewesen, ihre Berufsthätigkeit in unsrer Anstalt so zu verschieben, dafs Erspriefsliches beim Referieren für die Allgemeinheit herausgekommen wäre. Zur Führung einer achttägig erscheinenden Zeitschrift wissenschaftlichen Charakters gehört eben ein Berufsredakteur. Deshalb verspreche ich mir auch sehr viel für die inneren und äufseren Verhältnisse unsrer Gesellschaft von der Thätigkeit des Herrn Dr. FISCHER, dem ja, wie bekannt, die Herausgabe und Redaktion von Zeitschriften gewifs nicht fremd ist. Ich bitte deshalb, alle Schriftstücke, welche die Vereinszeitschrift betreffen, an Herrn Dr. FERDINAND FISCHER, Hannover, direkt zu senden und namentlich nicht zu vergessen, dafs gute wissenschaftliche Mitteilungen, auch kleinerer Ausdehnung, jederzeit willkommen sind und sehr dazu beitragen, das Interesse der noch fernstehenden Kollegen zu wecken.

Berlin, den 15. Dezember 1887. SCHMITT-Wiesbaden.

Neues aus der Litteratur.

1. Allgemeine technische Analyse.

Die Wertbestimmung der Quecksilberchloridverbandstoffe, von H. BEKURTS. Bei längerer Aufbewahrung von Quecksilberchloridverbandstoffen verlieren dieselben, da sich das Quecksilberchlorid unter Bildung von Quecksilberchlorür zersetzt, an Wirksamkeit. Die quantitative Bestimmung des Quecksilberchlorids zur Ermittelung des Wirkungswertes der Verbandstoffe wird durch die schwere Löslichkeit dieses Chlorids in Wasser, durch die unvollständige Fällung durch Schwefelwasserstoff aus verdünnter Lösung und die Feuchtigkeit desselben bei dem Konzentrieren seiner wässerigen Lösung erschwert. Vf. hat nun Versuche gemacht, die Bestimmung in einfacher und sicherer Weise auszuführen und empfiehlt als Ergebnis dieser Versuche folgende Methode: 20 g der in schmale Streifen zerschnittenen Sublimatgaze

oder eine gleiche Menge Sublimatwatte werden in einem 300 ccm Kölbchen mit 7 g Chlornatrium und 100 ccm heifsem Wasser gemischt und nach dem Erkalten mit Wasser auf 300 ccm verdünnt. 150 ccm der filtrierten Flüssigkeit werden sodann mit 0,5 g schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon (an Stelle dieses Salzes kann auch schwefelsaures Eisenoxydul benutzt werden), darauf mit Natronlauge und endlich mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zersetzt, worauf das unveränderte Eisenoxydulsalz mit Kaliumpermanganatlösung (1:1000) zurücktitriert wird. Die nach Abzug desselben von 0,5 g sich ergebende Menge mit 10 multipliziert gibt die zur Reduktion des in 100 g des Verbandstoffs enthaltenen Quecksilberchlorids erforderliche Quantität Eisenoxydul-Ammonsulfat, aus welcher sich das vorhandene Quecksilberchlorid leicht berechnen läfst, da 100 Teile des Eisenoxydul-Ammonsulfats [entsprechend 70,92 Teilen schwefelsaurem Eisenoxydul ($FeSO_4 + 7H_2O$)] 69,08 Teilen Quecksilberchlorid entsprechen. (*Pharm. Centralh.* 1887. 607.)

Raupenstrauch.

Die Jodidbeschläge vor dem Lötröhr, von Wheeler und Luedeking. Zur Erzielung der Jodidbeschläge vor dem Lötrohr verwenden Vf. Jodschwefel (ein zusammengeschmolzenes und dann pulverisiertes Gemisch von etwa 40 p. z. Jod und 60 p. z. Schwefel) und selbstbereitete, auf einer schwach geölten Glasplatte ausgegossene und erstarrte „Plaster of Paris"-Täfelchen. Die zu untersuchende Substanz wird mit der gleichen Menge des Jodschwefels gemengt und in der Oxydationsflamme auf den „Plaster of Paris"-Täfelchen ganz wie in der gewöhnlichen Lötrohrprobe erhitzt. Es entstehen die charakteristischen, gröfstenteils brillanten Farben als Anflüge und zwar:

Arsen — orangerot;
Blei — chromgelb;
Zinn — bräunlichgelb;
Silber — heifs hellgelb; kalt schwach gräulichgelb;
Antimon — orangerot;
Quecksilber — scharlachrot und gelb, die rote Farbe geht nach einiger Zeit in gelb über;
Selen — rötlichbraun;
Tellur — purpurbraun;
Wismut — schokoladebraun, an den heifseren Stellen rot gerändert;
Kobalt — gräulichbraun, grün gerändert; die braune Farbe geht nach einiger Zeit in grün über;
Molybdän — ultramarinblau (Mo_2O_5);
Wolfram — schwach grünlichblau (Wo_2O_5);
Kupfer — weifs, die Lötflamme färbt sich grün;
Cadmium — weifs;
Zink — weifs; sehr flüchtig;

Komplizierte Substanzen lassen sich besser nach der alten Oxydbeschlagmethode analysieren, aber zur Erkennung geringer Spuren ist diese neue Methode unentbehrlich. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* **26.** 603.)

M. Ripper.

Bestimmung des Fuselöles in Branntweinen, von J. Mayrhofer. Vf. unterzieht die Methode Traube und Methode Röse einer kritischen Prüfung und entscheidet sich am Schlusse für die Rösesche Bestimmung, da das Traubesche Verfahren ungenügende Resultate ergab. (6. *Ber. d. bayer. Chem.* 116.) M. Ripper.

Zur Phosphorsäurebestimmung in der Thomasschlacke, von Dr. G. Kennepohl. Der Verfasser wendet sich zunächst gegen die Verwendung von Oxydationsmitteln zum Zweck der Aufschliefsung der Phosphorsäure in der Thomasschlacke und empfiehlt auf Grund zahlreicher Versuche die viel einfachere Anwendung von verdünnter Salzsäure bei Wasserbadtemperatur. —

Von einer Verwendung der Salpetersäure etc., die nur den Zweck haben sollte einen etwaigen Gehalt an Phosphoret in der Schlacke der späteren quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure zugänglich zu machen, könne schon aus dem Grunde Abstand genommen werden, weil irgend welche beträchtlicheren Mengen von Phosphoret in Thomasschlacken überhaupt nicht konstatiert worden sind. —

Der Verfasser findet auf Grund zahlreicher Versuche die Angaben von J. Klein und E. Jensch, dafs in der Schlacke Phosphoret nur in sehr geringer Menge auftrete oder häufig gänzlich fehle, durchaus bestätigt. — Derselbe verwirft die Verwendung oxydierender Agenzien auch aus dem Grunde, weil von einer Gleichwertigkeit von Phosphoret und Phosphorsäure in der Thomasschlacke keine Rede sein könne. —

Ein nur halbstündiges Erwärmen der Schlacken mit verdünnter (12 p. z.) Salzsäure im Wasserbade ist nach dem Verfasser vollkommen ausreichend, um ein derartiges Aufschiefsen der Schlacken zu erreichen, dafs im Rückstand nach dem Auswaschen mittels heifsen Wassers keine Phosphorsäure mehr aufzuweisen ist. —

Die Ausführung der Methode, wie sie Verfasser empfiehlt und wie sie seit ca. 2 Jahren von der Versuchsstation Darmstadt zur Anwendung kommt, ist die folgende:

10 g der Schlacken werden alkoholfeucht (um Anheften des Pulvers zu verhüten) mit 40 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 und 40 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erhitzt.

Nach dem Erkalten und Auffüllen wird filtriert. 25 ccm des klaren Filtrats werden jetzt ohne vorherige Kieselsäureabscheidung nach Zusatz von Ammoniak $^1/_4$ Stunde lang bei 80° mit überschüssiger Molybdänlösung digeriert. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser (3 p. z.) ausgewaschen und in kalter 2,5 p. z. Ammoniak-Flüssigkeit gelöst.

Verfasser gibt in einer tabellarischen Zusammenstellung die Belege dafür, dafs einerseits eine Behandlung der Schlacken mit Oxydationsmitteln im wesentlichen keine andern Phosphorsäurewerte liefert, als die mit verdünnter Salzsäure und anderseits, dafs eine besonders vorzunehmende Abscheidung der Kieselsäure bei dem ebengen. Verfahren sich als unnötig erweist. —

Tabelle I.

Thomasschlacke.		Salzsäure-Methode. Ohne Kieselsäure-Abscheidung $Mg_2P_2O_7$ g	Salzsäure-Methode. Ohne Kieselsäure-Abscheidung P_2O_5 Proz.	Salzsäure-Methode. Mit Kieselsäure-Abscheidung $Mg_2P_2O_7$ g	Salzsäure-Methode. Mit Kieselsäure-Abscheidung P_2O_5 Proz.	Schmelz-Methode. $Mg_2P_2O_7$ g	Schmelz-Methode. P_2O_5 Proz.
No. I.	Lösung a	0,1441	18,44	0,1439	18,42	0,1448	18,55
	Lösung b	0,1440	18,43	0,1435	18,37	0,1435	18,37
	Lösung c	0,1443	18,47	0,1440	18,43	0,1435	18,37
	Mittel		**18,45**		**18,41**		**18,42**
No. II.	Lösung a	0,1629	20,85	0,1635	20,93	0,1651	21,13
	Lösung b	0,1632	20,89	0,1630	20,86	0,1641	21,00
	Mittel		**20,87**		**20,90**		**21,07**
No. III.	Lösung a	0,1361	17,42	0,1356	17,36	0,1360	17,41
	Lösung b	0,1361	17,42	0,1365	17,47	0,1356	17,36
	Mittel		**17,42**		**17,42**		**17,39**
No. IV.	Lösung a	0,1560	19,97	0,1549	19,83	—	—
	Lösung b	0,1567	20,06	0,1556	19,92	—	—
	Mittel		**20,02**		**19,88**		—
No. V.	Lösung a	0,1273	16,29	0,1265	16,19	—	—
	Lösung b	0,1273	16,29	0,1276	16,33	—	—
	Mittel		**16,29**		**16,26**		—
No. VI.	Lösung a	0,1621	20,75	0,1616	20,68	0,1618	20,71
	Lösung b	0,1616	20,68	0,1618	20,71	0,1612	20,63
	Mittel		**20,72**		**20,70**		**20,67**
No. VII.	Lösung a	0,1387	17,75	0,1384	17,72	0,1379	17,65
	Lösung b	0,1385	17,73	0,1395	17,86	0,1386	17,74
	Mittel		**17,74**		**17,79**		**17,70**
No. VIII.	Lösung a	0,1634	20,92	0,1626	20,81	0,1635	20,93
	Lösung b	0,1633	20,90	0,1632	20,89	0,1633	20,90
	Mittel		**20,91**		**20,85**		**20,92**
No. IX.		0,1722	22,04	—	—	0,1722	22,04
No. X.		0,1421	18,19	—	—	0,1425	18,24
No. XI.		0,1590	20,35	—	—	0,1587	20,31

In sämtlichen Fällen konnte vom Verfasser das Fehlen von Kieselsäure und Eisenoxyd im Magnesiumpyrophosphat konstatiert werden. —

Der Umstand, dafs bei Befolgung der gegebenen Vorschrift keine Kieselsäure im Magnesiumniederschlag auftritt, erklärt sich nach dem Verfasser aus den günstigen Lösungsverhältnissen des kieselmolybdänsauren Ammons, das in den zum Auswaschen dienenden Flüssigkeiten in genügender Menge löslich ist, um selbst für den Fall einer Ausscheidung durch Auswaschen entfernt werden zu können. —

Eine Ausscheidung findet indessen der geringen Menge der vorhandenen Kieselsäure halber nicht statt, da nach dem Verfasser die Menge der in 25 ccm des zur Bestimmung dienenden Filtrats enthaltenen Kieselsäure ca. 0,025 g beträgt, während eine Abscheidung von Ammonkieselmolybdat erst bei nahezu der 8fachen Konzentration eintreten würde. — Als Kriterium für das vollendete Auswaschen dient die Farbe der ablaufenden Waschflüssigkeit. —

Zum Schlufs gibt Verfasser noch einige von Prof. Wagner, Darmstadt, herrührende Belegzahlen zum Beweise der Zulässigkeit der Nichtabscheidung von Kieselsäure für Phosphorete.

Tabelle II.

No.	Nach Abscheidung der Kieselsäure				Ohne Abscheidung der Kieselsäure		
	Lösung A		Lösung B		Lösung B		+ oder — gegen Absch. d. Kieselsäure i. p. z. P_2O_5
	$P_2O_7Mg_2$ g	P_2O_5 Proz.	$P_2O_7Mg_2$ g	P_2O_5 Proz.	$P_2O_7Mg_2$ g	P_2O_5 Proz.	
130	0,1817	29,08	0,1827	29,23	0,1830	29,28	+ 0,05
224	0,1157	18,35	0,1167	18,68	0,1178	18,83	+ 0,15
418	0,1774	28,38	0,1780	28,48	0,1782	28,50	+ 0,02
431	0,1458	23,33	0,1464	23,43	0,1477	23,63	+ 0,20
484	0,1087	17,33	0,1097	17,55	0,1102	17,63	+ 0,08
677	0,1613	25,80	0,1616	25,83	0,1601	25,63	— 0,20
738	0,1432	22,90	0,1445	23,17	0,1446	23,14	— 0,03
986	0,1568	25,10	0,1562	25,00	0,1555	24,88	— 0,12
988	0,1220	19,35	0,1202	19,23	0,1207	19,30	+ 0,07
1006	0,1062	17,00	0,1057	16,90	0,1052	16,83	— 0,07
1067	0,1662	26,60	0,1632	26,10	0,1647	26,35	+ 0,25
1068	0,1807	28,90	0,1816	29,05	0,1804	28,88	— 0,17
1073	0,0864	13,80	0,0847	13,55	0,0857	13,70	+ 0,15
1167	0,1174	18,78	0,1192	19,05	0,1169	18,70	— 0,35
1169	0,1632	26,20	0,1644	26,30	0,1642	26,28	— 0,02
1194	0,1340	21,45			0,1337	21,40	— 0,05
1205	0,1657	26,50			0,1662	26,60	+ 0,10
1206	0,1577	25,23			0,1577	25,23	0,00
1207	0,1512	24,20			0,1722	24,35	+ 0,15
Durchschnitt:		22,49		22,48		22,54	

(Nos. 130–1169: Durchschnitt: + 0,01.)

B. Böse.

Bequeme Methode zur Entwickelung reinen, arsenfreien Schwefelwasserstoffs, von Cl. Winkler. Vf. wendet zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffs im Kippschen Apparat Schwefelbaryum an, welches er für diese Zwecke folgender Art bereitet:

100 Teile fein gemahlener Schwerspat, 25 Teile Steinkohlenpulver und 20 Teile Kochsalz werden unter Zugabe von wenig Wasser zu einer schwach feuchten, sich in der Hand etwas ballenden Masse angemacht und diese in einem Tontiegel von etwa 25 cm Höhe und 10 cm Weite eingerammt. Nachdem die Masse bei gelinder Wärme getrocknet, gibt man etwas grobe Steinkohle oben auf, setzt den Deckel auf und verstreicht bis auf eine kleine Öffnung die Fugen mit Chamotte und Ton. Nun erhitzt man mehrere Stunden lang bis zum beginnenden Weifsglühen, läfst die Hitze dann zurückgehen und läfst rasch erkalten. Der steinharte, gesinterte Kegel, welchen man beim Umstürzen des Tiegels erhält, wird in kleine Stücke zerschlagen und an einem gelinde warmen, trockenen Orte, gut verschlossen, aufbewahrt. Das auf diese Art bereitete Schwefelbaryum entwickelt mit Salzsäure einen äufserst gleichmäfsigen Schwefelwasserstoffstrom. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* **27.**26.)
M. Ripper.

Als Urmafs für die Mafsanalyse empfehlen R. Ullericht und E. Meissl das Kaliumtretraoxalat

$$HKC_2O_3 + H_2C_2O_4 + 2H_2O,$$

welches Vf. durch Zusammenbringen einer heifsen, gesättigten Lösung von neutralem oxalsaurem Kali mit der berechneten Menge einer heifsen, gesättigten Oxalsäurelösung (mit geringem Überschufs) darstellen. Die in der Kälte sich ausscheidenden Kristalle werden mehrere mal umkristallisiert, wobei man zweckmäfsig umrührt, um laugenfreie Kristalle zu erhalten. An der Luft trocken gelassen, stellt das Kaliumtetraoxalat ein nicht hygroskopisches, nicht verwitterndes, jahrelang unveränderliches Salz dar. (*Pharm. Centralh.* **6.** 198.) M. Ripper.

Nachweis des Natriumphosphatgehaltes der glasigen Phosphorsäure, von Anton Bettendorf. Die Schwerlöslichkeit des Kochsalzes in rauchender Salzsäure benutzt Vf. um einen Natriumgehalt in der Phosphorsäure nachzuweisen. Die glasige Phosphorsäure wird in rauchender Salzsäure von 1,190 spez. Gew. aufgelöst, die kleinen, sich ausscheidenden Kriställchen auf Platinschwamm abgezogen und einigemal mit rauchender Salzsäure nachgewaschen; aus dem Gewicht des Chlornatrium berechnet sich der Natriumphosphatzusatz. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* **27.** 24.)
M. Ripper.

8. Pharmazie.

Bei der Prüfung von **Flores Crysanthemi** (Insektenpulver), welche oft mit Gelbholz, Curcuma und Chromgelb gefälscht werden, empfiehlt Dr. H. Unger, Würzburg, den Aschengehalt zu bestimmen und die Asche qualitativ zu prüfen. Er teilt als Anhaltspunkt mehrere Analysen mit:

1. Pulv. Curcumae enthält rein bei 100 ° C. Wasser — 4,82 p. z. Asche — 9,205 p. z. In der Asche war Mangan, wenig CO_2 und war dieselbe in verd. Salzsäure kaum löslich.

Dagegen Flores Crysanthemi:

1. 1886er geschlossene und ganze Dalmatiner Blüten Wasser — 8,4 p. z., nach 1 Jahr im Glase aufbewahrt bei 100° C. getrocknet Asche — 7,67 p. z., stark Mangan und CO_2 haltig.

2. 1887er geschlossene Dalmatiner Blüten:

Wasser — 12,08 p. z.
bei 100° C. getrocknet Asche — 6,89 p. z.
stark Mangan und CO_2 haltig, viel Kalk und Magnesia. Beide geben sehr gute Pulver.

3. 1887er aufgeblühte Dalmatinerblüten enthielten:

Wasser — 11,45 p. z.
bei 100° C. getrocknet Asche — 6,04 p. z.
stark Mangan-, CO_2- und Kalk haltig.

4. Dalmatiner Ia.:

Wasser — 5,49 p. z.
bei 100° C. getrocknet Asche — 7,07 p. z.
stark Mangan- und Kalk haltig, in HCl leicht löslich.

5. Ganz geschlossene Flores Crysanthemi von demselben Lieferanten bezogen enthielten:

Wasser — 10,808 p. z.
bei 100° C. getrocknet Asche — 7,12 p. z.
stark Mangan-, Kalk-, Magnesia- und Kali haltig, in HCl leicht löslich.

6. 1886er Pulver aus Ia. geschlossenen Dalmatiner Blüten von einem andren Lieferanten:

Wasser — 6,76 p. z.
wasserfreie Asche — 7,56 p. z.

die Asche war braun, Eisen-, CO_2-, Kalk- und Magnesia haltig und leicht löslich in verd. HCl.

7. Ein andres Dalmatiner Insektenpulver:

Wasser — 5,39 p. z.
Asche — 6,21 p. z.

Asche braungrün, Mangan-, CO_2-, Eisen-, Kalk-, Magnesia haltig.

Dagegen Pyrethrumblüten, auf den Berliner Rieselfeldern gezogen und von Prof. Dr. Wittmann eingesandt:

1. Pyrethrum carneum:

Wasser — 8,3 p. z.
wasserfreie Asche — 8,18 p. z.

sehr harte Asche, Eisen-, Mangan-, Kalk- und Magnesia haltig.

2. Pyrethrum caucasicum:

Wasser — 5,67 p. z.
wasserfreie Asche — 7,92 p. z. (Eisen 0,19)

Asche sehr hart, viel CO_2, wenig Kalk.

3. Pyrethrum carneum:

Wasser — 4,88 p. z.
wasserfreie Asche — 10,21 p. z. (1,54 Eisen)

Asche sehr hart, wenig CO_2, kaum in Säure löslich.

Pyrethrum Caucasicum ist gelber als Dalmatinerpulver und hat kräftigen Geruch; Pyrethrum carneum wirkt am wenigsten. (*Pharm. Ztg.* **32.** 685—686.) Hugo Bornträger.

Dr. Oidmanns Purgativ enthält nach einer Mitteilung der königlichen Zentralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden

46,95	p. z.	Wasser
36,19	p. z.	Glycerin
4,02	p. z.	Gallensäure
3,63	p. z.	Natron
0,26	p. z.	kohlensaures Natron
2,85	p. z.	Zucker
0,55	p. z.	flüchtige Säuren (Essigsäure)
2,32	p. z.	Chlornatrium und Phosphate
96,77	p. z.	
3,23	„ „	unbestimmbare Stoffe, als Gallenfarbstoffe, ätherische Öle und Extrakte.

(*Pharm. Ztg.* **32.** 668.) Hugo Bornträger.

Litteratur.

Repetitorium der Chemie. *Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen sowie der „Pharmacopoea Germanica" namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten* bearbeitet von Dr. Carl Arnold, Dozent für Chemie und Vorstand des chemischen Instituts an der königl. Tierärztlichen Hochschule zu Hannover. Zweite Auflage. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss 1887. Preis Mk. 5.

Die günstige Beurteilung, welches das Werkchen bei dem Erscheinen der ersten Auflage in der Presse gefunden, ist dadurch gerechtfertigt worden, dafs in der kurzen Zeit seither eine zweite Auflage nötig geworden ist. Es spricht letzteres dafür, dafs ein Repetitorium gerade von dem Umfange des vorliegenden nicht überflüssig war. Durch die glückliche Auswahl der für das Anfangsstudium wichtigeren und der schon durch den Druck hervorgehobenen wichtigsten Verbindungen, sowie durch die klare, übersichtliche Zusammenstellung des Stoffes ist für den Studierenden ein Hilfsmittel geschaffen, dessen er sich, da der beschwerende unnötige Ballast weggelassen ist, mit Vorliebe bedienen und das ihm neben dem Kolleg erspriefsliche Dienste leisten wird. Die neue Auflage ist den Fortschritten der Wissenschaft gefolgt, und es erscheinen auch die wichtigsten neueren Präparate, welche in der Medizin Anwendung gefunden haben, aufgenommen. In anbetracht dessen und mit Rücksicht auf den niedern Preis, bei der bekannten soliden Ausstattung durch die Verlagsbuchhandlung, dürfte das Büchlein sich bald noch weitere Verbreitung verschaffen.

G. A. Raupenstrauch.

Einfachere gewichtsanalytische Übungsaufgaben in besonderer Anordnung, von Dr. F. Muck (Verlag von Eduard Trewendt in Breslau) ist der Titel eines kleinen Büchelchen, dessen Tendenz im hohem Grade ansprechend ist. Der Verfasser will den angehenden Chemiker schon frühzeitig mit quantitativen Arbeiten beschäftigen, ihn durch „verlustlose Überführung selbst dargestellter reiner Verbindungen in andre" an sauberes Arbeiten gewöhnen und ihm durch die Kontrolle der eignen Arbeit Sicherheit des Arbeitens geben. Dabei gibt der Verfasser und beschreibt er einfache, praktische Handgriffe und Vorrichtungen. Auch für manchen alten Praktiker dürfte es z. B. interessant sein, zu erfahren, wie unpraktisch eine Platinschale mit eingehauenem Ausgusse ist; viel sicherer als über einen solchen gieſst man über einen horizontalen, am Schalenrande angebrachten Ansatz aus, ohne den nutzbaren Fassungsraum der Schale zu beschränken. Auszusetzen scheint mir jedoch manche Unklarheit (z. B. S. 18 kommt bei Bestimmung des Kali als Kaliumplatinchlorid ohne Veranlassung die Rede auf Platinsalmiak und springt unvermittelt wieder auf das Kaliumsalz über) und häufig die Wahl der Methode. An und für sich kann es oft nützlich sein, fehlerhafte Methoden einzuführen, wenn auf die Fehler selbst aufmerksam gemacht wird, wie es z. B. der Verfasser bei der Fällung des Bleies als Chlorblei gethan hat. Aber eine Fällung des Mangans durch kohlensaures Natron zu empfehlen, ohne den jungen Chemiker zur Prüfung von Niederschlag und Filtrat zu veranlassen, ferner unerwähnt zu lassen, daſs bei der üblichen Abscheidung der Kieselsäure durch Trockendampfen deren saurer Lösung beträchtliche Mengen Kieselsäure nicht unlöslich abgeschieden werden, muſs den Anfänger verwirren, wenn er unfehlbar unzutreffende Resultate erhält. Dasselbe lieſse sich noch von manchem andren der angewandten Methode sagen. Auffallen muſs ferner, wenn der Verfasser die Abscheidung des Mangans als Sulfid (von der Bestimmung als solches will ich es eher gelten lassen) aus der analytischen Praxis möchte verschwinden sehen: bietet doch diese Methode eine der besten Trennungen des Mangans von Kalk und Magnesia. Ich glaube sonach, daſs eine nochmalige kritische Durcharbeitung den Wert des Buches recht erhöhen würde.

Neben der gefälligen Ausstattung des Buches hinsichtlich Schrift und Papier fällt die geringe Ausarbeitung der Abbildungen, welche dadurch häufig an Klarheit verlieren, nicht angenehm auf.

Meineke.

Die Hauptthatsachen der Chemie. *Für das Bedürfnis des Mediziners, sowie als Leitfaden für den Unterricht zusammengestellt* von Erich Harnack, Professor der Medizin an der Universität Halle a./S. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss. 1887. Preis Mk. 2.

Die hohe Bedeutung, welche der Chemie als einer Hilfswissenschaft für die Medizin zukommt, wird bei der heutigen Ausbildung des Mediziners zu wenig berücksichtigt. Man begegnet oft der Thatsache, daſs der Mediziner über die Grundbegriffe der Chemie keinen Bescheid weiſs und daſs ihm das Vermögen, chemisch zu denken, gänzlich

mangelt. In letzterer Richtung an einer Besserung mitzuhelfen, will das vor uns liegende Büchlein bestimmt sein. Die Auswahl und die Art der Zusammenstellung des darin bearbeiteten Stoffes zielen darauf ab, die allgemeinen Vorstellungen des Studierenden über chemische Vorgänge zu klären und zu erweitern. Nach einem allgemeinen Teil, in welchem die Grundbegriffe der Chemie erläutert werden, folgt in einem zweiten Teil die Beschreibung der hauptsächlichsten Gruppen von anorganischen Verbindungen, der allgemeinen Eigenschaften derselben sowie deren Beziehungen zueinander, während in einem dritten Teil die organischen Verbindungen in ähnlicher Weise nach Gruppen behandelt werden. Von einzelnen Substanzen ist so gut wie gar nicht die Rede.

Bei dieser Zusammenstellung dürfte das Büchlein neben einem Kolleg und zur Ergänzung etwa eines Repetitoriums dem Studierenden zur Befestigung seiner allgemeinen chemischen Begriffe willkommen sein.

G. A. Raupenstrauch.

Kleine Mitteilungen.

Plastilin ist ein mit Glycerin versetzter Modelierthon, welcher durch diesen Zusatz feucht bleibt. (*Pharm. Ztg.* **32.** 669.) Hugo Bornträger.

Das Geheimmittel **Hühneraugenextrakt**, Preis 50 Pfg. und Mk. 1, besteht nach einer Mitteilung des Berliner Polizeipräsidiums aus mit einer indifferenten organischen Substanz braun gefärbter unreiner Essigsäure. Wirklicher Wert des Fläschchens mit Inhalt 10 Pfg. (*Berl. Abendpost.* No. 71.)

Hugo Bornträger.

Käse schützt man nach F. Alpers durch Einpudern mit fein gesiebtem trockenem Kalkhydrat vor dem Schimmeln. (*Pharm. Ztg.* **32.** 643.)

Hugo Bornträger.

Datura alba enthält nach Ford, Hokai und Crow in Hongkong geringe Mengen von Atropin und wird dort ebenso wie D. Stramonium als Betäubungsmittel bei Verbrechen angewandt. (*Pharm. Journ. Transact.* 31<.)

Hugo Bornträger.

Nach denselben dienen **Podophyllum pleianthum und P. versipelle** besonders das Rhizom und die Wurzeln äufserlich gegen Schlangenbifs und Blutschwären. (*Pharm. Journ. Transact.* 341.) Hugo Bornträger.

Mittel gegen Trunksucht von R. Retzlaff-Dresden, in 3 Schachteln von 33,3 g, Preis Mk. 12, besteht aus gepulverter Enzianwurzel und hat einen Wert von 30 Pfg. (*Pharm. Ztg.* **32.** 6 8.) Hugo Bornträger.

Neben anderen Firmen sind auch die Firmen Naumann & Rietz, Stettin, Hugo Blank, Charlottenburg, Schwarz & Zwillinger, Berlin, und Dr. Heinr. Byk, Berlin-Oranienburg, zur Zusammensetzung des allgemeinen **Branntweindenaturierungsmittels** ermächtigt worden. (*Pharm. Ztg.* **32.** 685.)

Hugo Bornträger.

Dinitrokressol, Saffransurrogat, besitzt nach Dr. H. WEYL stark toxische Eigenschaften. (*Pharm. Ztg.* **32.** 687.) HUGO BORNTRÄGER.

Druckfehler-Berichtigung

No. 48 des Repertorium. Seite 726, Zeile 18 von oben, mufs es heifsen: statt gelben, Zellen.
No. 50 des Repertorium, Seite 757, Zeile 12 von unten, mufs es heifsen: statt empfehle, empfahl. Zeile 13 von unten ist einzuschalten: zwischen auf und Wertschätzung: die. . . .
Seite 758, Zeile 10 von oben ist zu streichen: reich.
Seite 758, Zeile 13 von unten, mufs es heifsen: statt jedoch, dennoch.

Mitteilung für die Abonnenten des Repertoriums.

Das Sach- und Autorenregister des Jahrgangs 1887 wird den verehrlichen Abonnenten in kurzer Zeit als **No. 52** nachgesandt werden.

Die Redaktion und der Verlag.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg u. Leipzig. — Druck von **J. F. Richter** in Hamburg.

Wöchentlich eine Nummer. Der Jahrgang mit ausführlichem Sach- und Namen-Register.

Repertorium der Analytischen Chemie.

Preis vierteljährlich 4 M. 50 Pf. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten beziehbar.

Ein Wochenblatt für die gesamte angewandte Chemie.

No. 52. VII. Jahrgang. 31. Dezember 1887.

An die bisherigen Leser des Repertoriums.

Mit dieser Nummer hört das „Repertorium der analytischen Chemie“ in der seitherigen Form auf zu erscheinen. Es ist den Lesern dieser Zeitschrift schon an andrer Stelle bekannt gegeben, daſs dieselbe gemäſs dem mit dem bisherigen Verleger, der Firma LEOPOLD VOSS, getroffenen Übereinkommen und dem mit der Firma JULIUS SPRINGER zu Berlin abgeschlossenen Vertrage mit der bisherigen „Zeitschrift für die chemische Industrie“ vereinigt, in erweiterter Form als

„Zeitschrift für angewandte Chemie“

erscheinen wird.

Dieser Zeitpunkt dürfte nicht ungeeignet sein mit einigen Worten derjenigen zu gedenken, die ureigentlich die Träger dessen gewesen sind, welches das Erscheinen dieses — wir dürfen wohl sagen, in vieler Beziehung sehr geachteten und im bestimmten Sinne auch wirkungsvollen litterarischen Unternehmens ermöglichte. Ich meine damit Redaktion und Verlag.

Die Redaktion natürlich in dem Sinne als sie sich auf die Thätigkeit eines Mannes bezog, der durch Jahre hindurch für den Inhalt der Zeitschrift verantwortlich und, wie allerwärts anerkannt worden, nach besten Kräften bedacht war. Ich glaube der Verdienste SKALWEITS, in Gemäſsheit bereits an andren Stellen geschehener Würdigung nicht besser gerecht werden zu können als durch einen nochmaligen Hinweis auf das, was in den Blättern dieser Zeitschrift durch die vielen Jahre

seiner im Nebenamte ausgeüben Thätigkeit niedergelegt worden, und zwar unter Berücksichtigung dessen, was ein früherer Mitarbeiter von ihm in dem beigegebenen für diese Nummer zurückgehaltenen Nachrufe gesagt hat.

Dem Verleger und Inhaber der Firma Leopold Voss, Herrn Maass, glaube ich ebenfalls nachdrücklichste Anerkennung für seine Bemühungen an dieser Stelle nicht versagen zu können. Manches wäre bezüglich Form und Inhalt dieser Zeitschrift anders geworden, wenn allen Wünschen des Verlegers hätte Rechnung getragen werden können, und wenn nicht mit den bestehenden Verhältnissen hätte gerechnet werden müssen. An Anregungen hat es Herr Maass, das beweisen die Akten, nicht fehlen lassen. Dafür können wir demselben nur Dank wissen.

Wiesbaden, Weihnachten 1887. Schmitt.



JOHANNES RUDOLF SKALWEIT

gest. 4. Sept. 1887.

Johannes Rudolf Skalweit †.

Der grofse Verlust, der den Verein analytischer Chemiker inmitten der gröfsten Vorbereitungen zu einer der vielversprechendsten Generalversammlung getroffen hat, ist das plötzlich eingetretene Ableben der Seele des Vereins, des bisherigen Geschäftsführers Dr. J. R. Skalweit.

Johannes Rudolf Skalweit wurde am 23. Juni 1844 zu Labiau in Ostpreufsen als der Sohn einer hochachtbaren Kaufmannsfamilie geboren. Seine erste aufserordentlich sorgfältige Jugenderziehung genofs er im elterlichen Hause. Das Gymnasium besuchte er in Königsberg, woselbst er auch nach vorzüglich abgelegtem Abiturientenexamen die ersten Semester seiner Universitätszeit verbrachte. Wer Gelegenheit hatte ihn schon da kennen zu lernen, soll von dem liebenswürdigen Wesen des stattlichen jungen Studenten geradezu begeistert gewesen sein. Er hörte schon an dieser Universität nicht nur die chemischen und rein naturwissenschaftlichen Fächer, sondern befleifsigte sich auch des Studiums der Sprachen und Philosophie. Selbst noch in späteren Jahren, wo Verfasser die Freude hatte mit ihm zusammen zu arbeiten, zeigte er ein reges Interesse an diesen letzteren Wissenschaften und pflegte er von Zeit zu Zeit im Bibliotkekszimmer des Untersuchungsamts eine Unterhaltung über Philosophie einzuleiten.

Von Königsberg wandte sich Skalweit nach Tübingen, woselbst er, nachdem er durch einige Semester sich eifrig den naturwissenschaftlichen Fächern gewidmet hatte, mit dem damals höchsten Grade zum Doktor r. nat. promoviert wurde.

Zunächst war er nun kurze Zeit Assistent an der Universität und lernte auch in dieser Stadt seine nachmalige Lebensgefährtin, Anna Reichmann kennen. 1870 wurde er als Dozent nach Hohenheim berufen und veröffentlichte daselbst mehrere kleine Arbeiten, die sich zerstreut in der Litteratur vorfinden und meist agrikulturchemischen Inhalts sind.

Den Feldzug 1870/71 machte er als Reserveoffizier mit und wurde er durch verschiedene Verdienstzeichen ausgezeichnet.

Vom Feldzug zurückgekehrt, führte er seine Lebensgefährtin, die er in Tübingen kennen gelernt hatte, heim und siedelte im Juli 1872 nach List vor Hannover über, wo er in die damals rasch aufblühende Fabrik des Kommerzienrates Dr. de Haën eintrat. Hier entwickelte er eine umfangreiche Thätigkeit als chemischer Dirigent dieser mit grofsartigen Anlagen versehenen Fabrik und hatte daselbst Gelegenheit, so manchen praktischen Versuch teils selbst zu machen, teils durch seine Untergebenen ausführen zu lassen; so hat er daselbst seine

später in den *Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft* veröffentlichte Arbeit über Glycerin und dessen Lösungen durchgeführt.

Noch bevor irgend jemand daran dachte ein Nahrungsmittelgesetz ins Leben zu rufen, hatte schon SKALWEIT im Jahre 1875 in seinen Kreisen und weiter auch in der Stadt und Provinz Hannover Interesse für die Untersuchung von Nahrungsmitteln zu erwecken gewufst. Die damalige wirtschaftliche Lage brachte den Kampf ums Dasein an die Tagesordnung und verursachte, dafs man zu immer weniger lauteren Mitteln griff um der Konkurrenz begegnen zu können; dies verfolgte SKALWEIT, wie er später öfter erzählte, mit grofser Aufmerksamkeit. Schliefslich gelang es ihm bei der grofsen Beliebheit, deren sich sein ganzes Wesen erfreute, den Regierungsrat POSSART und einige Gelehrte und Freunde dahin zu bringen, dafs sie einen Verein für öffentliche Gesundheitspflege unter dem Vorsitze des genannten Regierungsrates gründeten. Derselbe errichtete ein Laboratorium, und wurde SKALWEIT zum Vorsteher desselben berufen. Trotzdem er durch den Stellungswechsel pekuniäre Einbufse erlitt, folgte er doch freudig dieser Berufung und übernahm am 1. Oktober 1877 die Leitung des Laboratoriums, das sich in der 2. Etage des Hauses Koebelingerstr. No. 7 befand und nur aus einem einzigen Raume bestand. Zunächst hatte er mit den gröfsten materiellen und moralischen Schwierigkeiten zu kämpfen, und wurden, um regeres Interesse für die Sache zu erwecken, auf SKALWEITS Vorschlag an die Mitglieder Bons ausgegeben, welche von denselben an Zahlungsstatt für Untersuchungen angenommen wurden. Die Mitglieder des Vereins, deren Zahl eine ganz stattliche, und zu welchen fast die gesamte intelligente Bevölkerung der Stadt gehörte, hatten Begünstigungen bei der Untersuchung und wurde so das grofse Publikum nach und nach an die Untersuchung der Nahrungs- und Genufsmittel gewöhnt.

Nun begann eine aufserordentlich rege Thätigkeit für den Verstorbenen; er gründete das Organ des Vereins: *Wider die Nahrungsmittelfälscher*, und wurden in demselben teils die ersten Methoden zur Untersuchung von Nahrungs- und Genufsmitteln besprochen, teils über die Arbeiten des Laboratoriums referiert oder neue Methoden veröffentlicht. Jene Zeit, in welcher noch kein Nahrungsmittelgesetz existierte, war für die hannöverschen Fälscher bereits keine sichere. SKALWEIT wufste es durch sein reges Wirken in Versammlungen, durch Vorträge in Vereinen und an der technischen Hochschule, deren Dozent er eine Zeitlang war, dahin zu bringen, dafs bis zum heutigen Tage die so sehr intelligente Bevölkerung der Stadt Hannover wohl meines Wissens am meisten von allen Städten Deutschlands ihre Nahrungsmittel untersuchen läfst, und kommen daher wohl daselbst im Verhältnis die wenigsten Fälschungen vor. — Wer das Leben und Wirken dieses mit Freude schaffenden Mannes kennen lernen will, mufs die einzelnen losen Hefte und die Jahrgänge der oben genannten Vereinszeitschrift durchsehen. Dafs unter solchen Umständen diejenigen, gegen die seine Untersuchungen gerichtet waren, ihren Hafs auf ihn richteten, ist leicht erklärlich, und wurde er, wie er mir selbst erzählte und wie es wohl

im Hannöverschen allgemein bekannt ist, durch einen von der Straſse in die zweite Etage geworfenen Ziegelstein während der Nachtarbeit bedroht, glücklicher Weise ohne daſs dieses Attentat von bösen Folgen für ihn begleitet war. Über alle Nahrungs- und Genuſsmittel hatte er schon im Jahre 1877 Arbeiten veröffentlicht, die in alle Zeitschriften übergingen.

Nach und nach zeigten sich durch das in der Stadt und Provinz Hannover geweckte Interesse die bisherigen Räumlichkeiten zu klein, und siedelte das Laboratorium in die Andraestraſse 5 über, woselbst es am 1. Oktober 1878, aus zwei Räumlichkeiten bestehend, eröffnet wurde. Diese Räumlichkeiten, in welchen ich bereits mit dem Verstorbenen zusammen arbeitete, waren noch immer beschränkte, nichts destoweniger wurde daselbst manche schöne Arbeit durchgeführt, so jene über „Prüfung der ätherischen Öle auf Verfälschung“, über „Mehlverfälschung.“

Skalweit bekundete ein groſses Interesse an der Schaffung des Nahrungsmittelgesetzes und wuſste viele maſsgebende Personen für Erlaſs desselben zu gewinnen. Er trat auch mit den meisten autoritiven Behörden zu diesem Zwecke in Verbindung und war er es, der nach Schaffung des Gesetzes die erste deutsche Stadt veranlaſste ein eigenes Untersuchungsamt zu führen, indem er bewirkte, daſs die Stadt Hannover das Untersuchungsamt des Vereins mit 1. Oktober 1879 an sich brachte und unter Oberaufsicht der Regierung weiter führte. Es ist das ein groſses nicht zu unterschätzendes Verdienst des Verstorbenen, daſs sich die königl. Haupt- und Residenzstadt als erste entschloſs die Ausgabe für ein eignes Untersuchungsamt zu machen.

Auf wissenschaftlichem Gebiete war Skalweit auch weiter thätig, so veröffentlichte er im Jahre 1880 eine Arbeit über „Alkohol- und Extraktbestimmung im Weine“; im Jahre 1881 erschien eine schöne und eingehende Arbeit über „die Untersuchung von Petroleum.“ Von da an begann er seine stete Aufmerksamkeit der Bieranalyse zuzuwenden und hat er über dieselbe bis unmittelbar vor seinem Tode sehr wertvolle und eingehende Arbeiten geliefert, die noch lange in den analytischen Laboratorien als wertvolle Grundlage für weitere Arbeiten dienen werden.

Durch Patentbewerbungen von industrieller Seite fand er sich veranlaſst, „Untersuchungen über Nikotinbestimmung“ anzustellen und kam hierbei zu einer eignen Methode.

Neben der Herausgabe der Zeitschrift *Wider die Nahrungsmittelfälscher*, die 1881 zu erscheinen aufhörte, da sie nach Übernahme des Laboratoriums durch die Stadt als Vereinsorgan keine Bedeutung mehr hatte, war er vielfach für das bis zum Jahre 1880 vom Verein analytischer Chemiker herausgegebene *Correspondenzblatt* thätig. Dann wurde er Redakteur des neuen Organs dieses Vereins, des 1881 von der Firma Leopold Voss begründeten *Repertorium der analytischen Chemie*. In den Jahrgängen desselben ist vielfach sowohl über seine eignen Arbeiten, als auch über jene, die er ausführen lieſs, berichtet.

Zu dieser Zeit waren schon Symptome seines späteren Leidens (es zeigten sich Symptome eines Herzfehlers) vorhanden, so daſs er immer seltener sich an den Arbeiten im Laboratorium beteiligen konnte. Nichtsdestoweniger ist sein Fleiſs und sein unermüdlicher Eifer nicht genug zu bewundern. Im Jahre 1883 veröffentlichte er eine „Tabelle zur Ermittelung des Kaffeegehalts aus dem spezifischen Gewichte.“ Im darauffolgenden Jahre erschien es von Wichtigkeit eine Methode zur raschen Bestimmung der Salpetersäure in Wasser zu finden, und erschienen infolge dessen zwei interessante Arbeiten über den „Wirkungswert des künstlichen und sublimierten Indigotins“ und über „Indigotin zur Salpetersäurebestimmung im Wasser, sein Verhalten zu Oxydationsmitteln.“

In dasselbe Jahr fällt seine Arbeit über „die Anwendung des Refraktometers in der Bieranalyse.“ Er war sehr bemüht, das Refraktometer in die Nahrungsmittelchemie einzuführen, und ist es wohl nur dem Umstande, daſs dasselbe wenig gekannt ist, zuzuschreiben, daſs diese Methode, die eine groſse Zukunft hat, noch nicht den Eingang in die Laboratorien gefunden hat. Trotz seiner zunehmenden Krankheit befaſste er sich mit Versuchen über dasselbe und veröffentlichte im Jahre 1885 Refraktometerversuche und Tabellen.

Seine Bemühungen ermöglichten es ihm, im Jahre 1885 ein eignes Haus errichten zu lassen. Dasselbe ist ein groſses, innen und auſsen sehr hübsch ausgestattetes Gebäude, das von seinem Vetter, dem Postbaurat SKALWEIT nach den Intentionen des Verstorbenen aufgeführt wurde. Eine Beschreibung desselben findet sich in der *Chemiker-Zeitung*.

Leider verschlimmerte sich sein Zustand immer mehr; trotzdem befaſste er sich noch mit den mannigfaltigsten Arbeiten, so z. B. über „die Anwendung des Refraktometers in der Butteranalyse (1886).“ Ferner arbeitete er „eine neue Methode zur exakten Bestimmung von Glycerin im Bier und im Wein“ aus. Infolge des damals in Aussicht stehenden Kunstbuttergesetzes veröffentlichte er einen eingehenderen Artikel: „Zur Regelung der Kontrolle des Handels mit Misch- und Kunstbutter.“ Ferner erschienen von ihm noch Arbeiten über „die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Butter und Fetten“ und über „die ADAMsche Methode der Milchfettbestimmung im Vergleich mit der SOXHLETschen aräometrischen.“

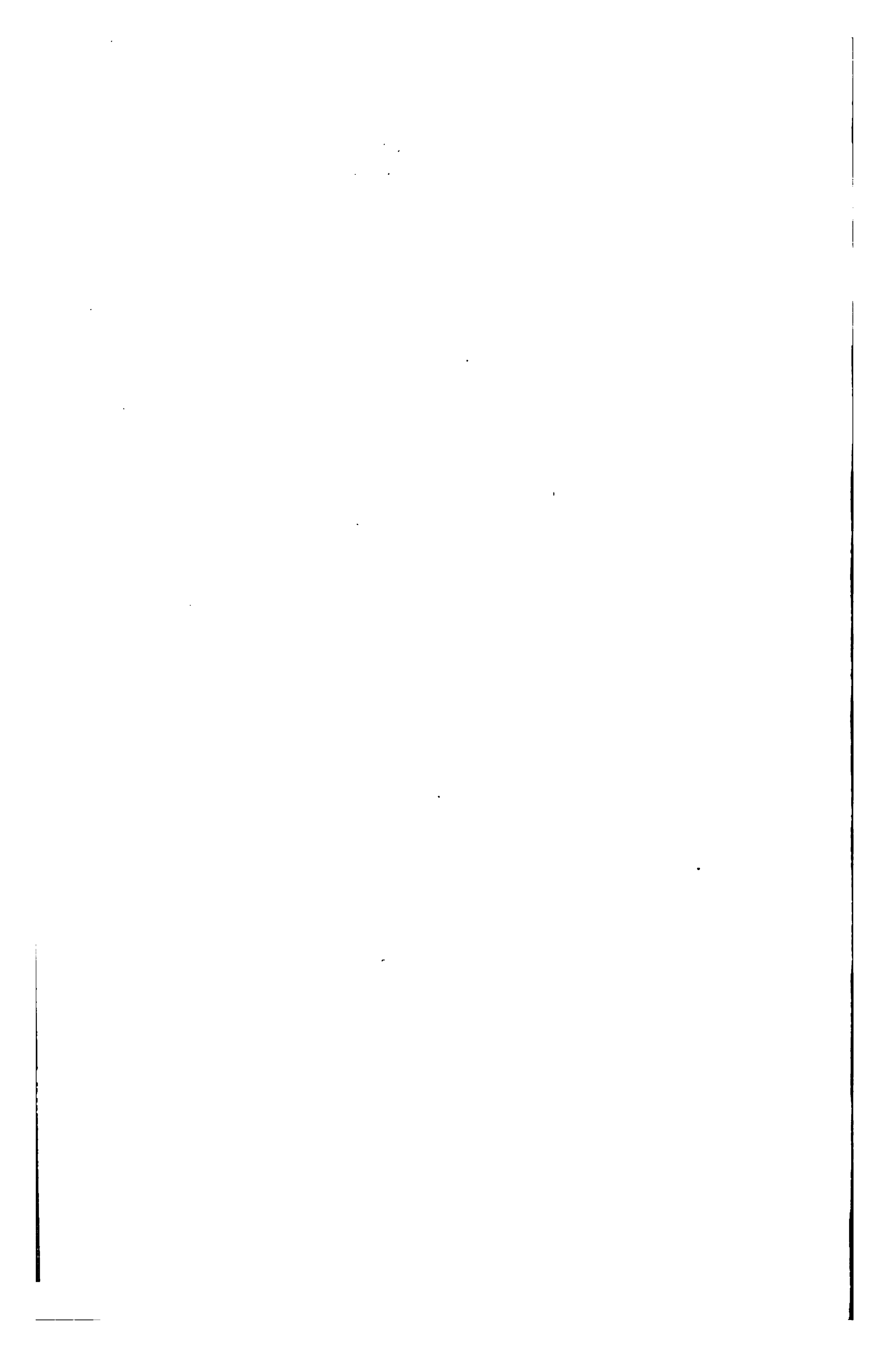
Trotz seines Leidens führte er die Leitung des Laboratoriums fort. Den letzten Stoſs versetzte seiner Gesundheit der am 2. Juni d. J. erfolgte Tod seiner Gemahlin. Über diesen Tag berichtete er mir oft schriftlich und mündlich, daſs es nicht nur der schwerste Tag seines Lebens, sondern daſs er auch die Ursache seines baldigen Todes sein werde. Er wüsse zwar äuſserlich die Ruhe, die ihn nie verlassen hatte und die zu seinen Tugenden gehörte, auch in dieser traurigen Periode seines Lebens zu bewahren, dafür fühle er um so mehr den Schmerz innerlich.

Am 4. September morgens beim Ankleiden entriſs ihn plötzlich der Tod, nachdem er von einer kleinen Reise zurückgekehrt war, seinen Freunden. Bis zum letzten Momente war er thätig, wovon ein bei Ordnung seiner Schriften aufgefundener begonnener Brief Zeugnis ablegte.

Wer mit dem Verstorbenen zusammen kam, konnte die Liebenswürdigkeit seines Wesens nicht genug rühmen. Er war sowohl gegen Untergebene wie gegen Kollegen stets freundlich gesinnt, half reichlich, sogar über seine Kräfte, und versagte nie einem Kollegen seine Hilfe. Er war bestrebt, den mit ihm in Berührung Kommenden nach Thunlichkeit durch Förderung ihrer Interessen gefällig zu sein und hatte immer ein warmes Herz für talentvolle jüngere Kräfte, denen er den Weg fürs Leben zu ebnen suchte. Verfasser hat genügend Gelegenheit gehabt, den schätzenswerten Charakter und das wohlwollende Wesen des Verstorbenen kennen zu lernen.

Was SKALWEIT dem Verein analytischer Chemiker war, ist in aller Erinnerung und wurde es am Grabe vom Präsidenten Direktor Dr. SCHMITT gebührend gewürdigt; auch kann ich nur hinzufügen, dafs er im wahren Sinne des Wortes die Seele und der Vater des Vereins war. Er hing mit vollem Herzen am Vereine, und noch zum Schlusse brachte er es trotz seiner Krankheit dahin, dafs die in Hannover anberaumte Generalversammlung ein wahrer Kongrefs der angewandten Chemie geworden wäre, leider hat der plötzliche Tod die bis zu Ende vorbereitete Versammlung verhindert.

Berlin, Dezember 1887. S. BEIN.



Sach-Register.

Litteratur.

Autoren-Register.